П П КОРОСТЕЛЕВ

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ И ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В МЕТАЛЛУРГИИ

СПРАВОЧНИК

МОСКВА «МЕТАЛЛУРГИЯ» 1985

УДК 669+543/54+541 8(03)

Рецензенты *М С Дычова, Р Д Малинина*

УДК 669+543/54+541 8(03)
Титриметрический и гравиметрический анализ в металлургии Справ изд /Коростелев П П М Металлургия, 1985 320 с

Описаны методики титриметрических и гравиметрических определений элементов в растворах реактивах и материалах металлургической промышленности (сплавах, рудах и т д) Приведены сведения, необходимые для расчета результатов анализа (титры стандартных растворов, гравиметрические факторы пересчета) Изложены способы разделения элементов в смесях и методы электрогравиметрических определений

Для инженерно технических работников, лаборантов химико аналитических лабораторий металлургических предприятий Может быть полезна студентам металлургических и химических вузов Ил 17 Библиогр список 40 назв

К $\frac{2605000000-256}{040(01)-85}$ 57-86

Павел Павлович КОРОСТЕЛЕВ

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ
И ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ В МЕТАЛЛУРГИИ

Редактор издательства А П Сорманов
Художественный редактор Ю И Смурыгин
Технический редактор М И Воскобойникова
Корректоры Г Ф Лобанова Н П Собко

ИБ № 3107

Сдано в набор 04 06 85 Подписано в печать 23 09 85 Т 17394 Формат бумаги 84×108 1/32 Бумага книжно журнальная Гарнитура литературная Печать высокая Усл печ л 16 8 Усл кр отт 16 8 Уч изд л 21 46 Тираж 2750 экз Заказ № 250 Цена 1 р 60 к Изд № 2372

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Металлургия»
119857 ГСП Москва Г 34 2 й Обыденский пер д 14

Владимирская типография Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств полиграфии и книжной торговли
600000 г Владимир Октябрьский проспект д 7

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Титриметрический и гравиметрический анализ являются самыми распространенными видами анализа. Несмотря на бурное развитие физико-химических методов титриметрия и гравиметрия не утратили своего ведущего положения в техническом анализе. Эти виды анализа отличаются простотой выполнения и не требуют никаких специальных дорогостоящих приборов и оборудования. Они могут выполняться при наличии в лабораториях самого обычного оборудования. Некоторое увеличение затрат времени и труда на определение вполне оправдывается точностью и надежностью полученных результатов. Сокращение затрат времени на выполнение определения зависит от трудовых навыков работающего и выбора методики определения. Всем известное учебное определение сульфат-иона осаждением ионом бария обычно длится два дня из-за медленного роста кристаллов осадка сульфата бария. Однако это же определение можно выполнить за 4 ч, ускорив рост кристаллов нагреванием.

Предлагаемый справочник содержит рабочие методики (многие из иностранной литературы, ранее не публиковавшиеся в советской печати) титриметрических и гравиметрических определений элементов в растворах, реактивах, в природных и производственных материалах химической и металлургической промышленности. Методики описаны достаточно подробно, что позволяет выполнять определения без особых затруднений. Выбор методик предоставляется самому химику-аналитику в зависимости от требований, предъявляемых к точности анализа, и от наличия реактивов и приборов в лаборатории. Приведены уравнения реакций, на которых основано определение, титры стандартных растворов по определяемым веществам и факторы пересчета гравиметрического анализа.

Книга является логическим продолжением справочника «Фотометрический и комплексометрический анализ в металлургии», вышедшего в издательстве «Металлургия» в 1984 г.

Автор выражает сердечную благодарность рецензентам кандидатам химических наук М. С. Дымовой и Р. Д. Малининой за ценные указания по улучшению справочника и О. И. Поляковой за техническую помощь в подготовке рукописи к печати.

Часть
I

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Глава I ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ (РЕДОКС-МЕТОДЫ)

АЗОТ (СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА)

Соединения азота определяют броматометрически (гидроксиламин NH_2OH гидразин N_2H_4), перманганатометрически (гидроксиламин NH_2OH нитриты NO_2^-), иодометрически (нитриты NO_2^-), ванадометрически (гидразин N_2H_4), дихроматометрически (нитраты NO_3^-) Нитридный или карбонитридный азот в сплавах определяют в виде аммиака восстановлением и отгонкой его после растворения навески в кислотах В органических веществах азот определяют по Къельдалю или по Дюма микрометодом

Определение гидразина

Броматометрический метод

Реакция протекает по уравнению

$$3N_2H_4 + 2HBrO_3 = 2HBr + 3N_2 + 6H_2O$$

Присутствующий гидроксиламин титруется совместно с гидразином

Ход анализа 1 Доводят в анализируемом растворе концентрацию HCl до 20 % Добавляют к нему несколько капель 0 05 %-ного раствора индигокармина и титруют синий раствор 0,1 н раствором бромата калия $KBrO_3$ до обесцвечивания 1 мл раствора $KBrO_3$ соответствует 8,01 мг гидразина

2 Примерно 0 1 н раствор гидразина разбавляют 40 мл воды, всыпают 0 3 г измельченного в порошок молибдата натрия (катализатор), добавляют 10 мл 25 %-ной H_3PO_4 и нагревают до 60 -80 °С При этом раствор становится синим (темно синим) Титруют 0,1 н раствором бромата калия $KBrO_3$ до ослабления окрашивания (это наступает примерно за 0 2 мл до конца титрования) Далее титруют до обесцвечивания выжидая 30—40 с после добавления каждой капли раствора бромата

Присутствие других свободных минеральных кислот мешает определению

3 К раствору гидразина добавляют избыток 0 1 н раствора бромата калия $KBrO_3$ и концентрированную соляную кислоту до концентрации HCl ~ 20 % Оставляют на 15 мин в закрытой колбе добавляют 2—3 г иодида калия KI и титруют выделившийся иод 0 1 н раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ сначала до исчезновения коричневого окрашивания, затем добавляют 1 мл 0 5 %-ного раствора крахмала и дотитровывают синий раствор до обесцвечивания

Ванадатометрический метод

Ход анализа Растворяют 0 2—0 3 г сульфата гидразина в колбе для титрования в небольшом объеме воды, добавляют 30 0—50 0 мл 0 1 н

раствора ванадата аммония, нагревают раствор до 60—80 °С, перемешивая раствор до прекращения выделения пузырьков азота

Протекает реакция

$$N_2H_4 + 4VO_3^- + 12H^+ = 4VO^{2+} + N_2 + 8H_2O$$

После охлаждения добавляют к раствору 3—5 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты и титруют избыток раствора ванадата аммония 0,1 н. раствором соли Мора до исчезновения вишнево-красного окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора ванадата аммония соответствует 3,253 мг сульфата гидразина

Определение гидроксиламина

Броматометрический метод

Проводят окисление до азотной кислоты. Реакция протекает по уравнению

$$NH_2OH + HBrO_3 = HBr + H_2O + HNO_3$$

Бромат добавляют в избытке и затем определяют его избыток иодометрически или арсенометрически

Ход анализа. Отбирают 25,0 мл примерно 0,1 н. раствора гидроксиламина, добавляют 50 мл 6 н. раствора HCl и 35,0—40,0 мл 0,1 н. раствора бромата калия $KBrO_3$. Быстро закрывают колбу пробкой. Через 15 мин колбу охлаждают до 10 °С и добавляют в нее из бюретки точно отмеренное избыточное количество 0,1 н. раствора арсенита натрия $NaAsO_2$. Добавляют несколько капель 0,1 %-ного водного раствора индикатора метилового оранжевого и титруют избыток арсенита 0,1 н. раствором бромата калия до обесцвечивания

Перманганатометрический метод

Определение основано на восстановлении ионов железа (III) до ионов железа (II) и последующим титровании их перманганатом. Уравнение реакции

$$2NH_2OH + 4Fe^{3+} = 4Fe^{2+} + N_2O + 4H^+ + H_2O$$

Ход анализа. Образец растворяют в 100 мл воды, поместив в колбу, через которую пропускается ток CO_2. Добавляют 30 мл насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов и 10 мл 6 н. раствора H_2SO_4, затем раствор кипятят 5 мин. После охлаждения разбавляют до 300 мл водой и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия $KMnO_4$ до устойчивого слабо-розового окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$ соответствует 16,51 мг гидроксиламина

Определение нитритов

Перманганатометрический метод

Титруют азотистую кислоту или ее соли. Реакция протекает по уравнению

$$5HNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5HNO_3$$

Ход анализа. Растворяют 2 г нитрата натрия в воде в мерной колбе вместимостью 250 мл и разбавляют до метки. Отбирают из бюретки в стакан 30,0 мл 0,1 н. раствора перманганата калия, добавляют 20 мл горячей H_2SO_4 (1 : 9), пипеткой 25,0 мл приготовленного раствора нит-

рита натрия и перемешивают несколько секунд Добавляют 10,0 мл 0,1 н раствора щавелевой кислоты (до обесцвечивания раствора) Затем титруют избыток щавелевой кислоты 0,1 н раствором перманганата до появления устойчивого розового окрашивания Учитывают весь объем раствора перманганата 1 мл 0,1 н раствора $KMnO_4$ соответствует 46 00 мг NO_2^- или 69 00 мг $NaNO_2$

Иодометрический метод

Ход анализа К раствору, содержащему 40—200 мг нитрита, добавляют избыток 20 0—50 0 мл 0 1 н раствора бромата калия и 5 мл концентрированной HCl Колбу закрывают пробкой на 2—3 мин, изредка взбалтывая Прибавляют 1—2 г иодида калия KI и титруют выделившийся иод 0 1 н раствором тиосульфата натрия (в конце с добавлением раствора крахмала) до исчезновения синего окрашивания

Определение нитратов

Нитрат восстанавливают раствором соли железа (II) до оксида азота (II) и затем избыток железа (II) титруют раствором дихромата калия Проводят также определения по методу Кьельдаля

Дихроматометрический метод

Ход анализа 1 Готовят к конической колбе вместимостью 250 мл пробку с двумя отверстиями В одно из них вставляют небольшую капельницу (пипетку с резиновой грушей) вместимостью ~3 мл Пипетку заполняют 1 %-ным раствором молибдата аммония Нажатием на пипетку вводят раствор молибдата в колбу (катализатор) В другое отверстие пробки вставляют согнутую стеклянную трубку (в виде буквы П), наружный конец которой погружают в раствор бикарбоната натрия $NaHCO_3$ для предохранения раствора от паров кислот из воздуха во время кипячения и во избежание засасывания воздуха во время охлаждения колбы с раствором

Помещают в колбу 0,1—0,2 г анализируемого нитрата, добавляют 25,0—50 0 мл 0 2 н раствора соли железа (II) ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) в 1 н растворе H_2SO_4 Раствор соли железа (II) вводят в избытке не менее 50 % Добавляют 70 мл 12 н раствора HCl Осторожно малыми порциями вводят 3—4 г бикарбоната натрия для вытеснения воздуха из колбы и тут же закрывают колбу пробкой, конец стеклянной трубки спускают в колбу (стакан) с суспензией 50 г бикарбоната натрия в 100 мл воды Раствор в колбе осторожно нагревают и дают ему кипеть 3 мин Добавляют из пипетки несколько капель раствора катализатора и продолжают кипячение еще несколько минут (~10) Охлаждают колбу погружением в холодную воду, не вынимая трубки из раствора бикарбоната

После полного охлаждения добавляют к раствору по 35 мл 6 н раствора ацетата аммония на каждые 50 мл анализируемого раствора и 3—5 мл концентрированной H_3PO_4 Добавление ацетата аммония снижает кислотность раствора до 1—2 н Полученный раствор объемом 100—150 мл медленно титруют 0,1 н раствором дихромата калия прибавив 6—8 капель 1 %-ного раствора дифениламина или дифенилбензидина в концентрированной H_2SO_4 Титр раствора железа (II) устанавливают по навеске х ч нитрата калия KNO_3 Окислители хлораты, броматы иодаты мешают определению

2 Для определения малых количеств нитратов отбирают 25 0 мл

анализируемого раствора, содержащего ~50 мг нитрата, в коническую колбу вместимостью 250 мл. Добавляют 25,0 мл 0,2 н. раствора соли железа (II) (растворяют 55 г сульфата железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 100 мл воды с добавлением одной капли 50 %-ной H_2SO_4. После растворения соли разбавляют раствор 50 %-ной H_2SO_4 до 1 л в мерной колбе), 25 мл концентрированной H_2SO_4 и несколько бусинок. Осторожно кипятят раствор в течение 3 мин, при этом раствор из коричнево-фиолетового окрашивается в чисто желтый цвет. После охлаждения под струей воды прибавляют 3—5 мл концентрированной H_3PO_4, 30 мл воды и снова охлаждают смесь до чуть теплого состояния. Добавляют две капли 0,025 М раствора ферроина (индикатор) и титруют 0,1 (0,05) н. раствором дихромата калия до перехода коричневой окраски в сине-зеленую. Параллельно проводят холостой опыт. Индикатор (ферроин, 0,025 М раствор) готовят растворением 1,485 г *о*-фенантролина и 0,695 г сульфата железа $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 100 мл воды в мерной колбе. Титрование можно проводить 0,01 н. раствором дихромата.

Метод Къельдаля

Основан на восстановлении нитрата до аммиака.

Ход анализа. 1. Кислый анализируемый раствор помещают в колбу Къельдаля, добавляют к нему 5 г восстановленного железа и 10 мл H_2SO_4 (1 : 2). Открытую колбу нагревают до кипения и выдерживают при слабом кипении 20 мин. После охлаждения добавляют 100 мл воды, опускают несколько бусинок, подсоединяют колбу Къельдаля *4* к аппарату для отгонки аммиака (рис. 1). Через капельную воронку 5 вводят в нее 50 мл 2 н. раствора гидроксида натрия. В колбу-приемник *1* вводят точно отмеренное количество 0,1 н. раствора HCl или H_2SO_4.

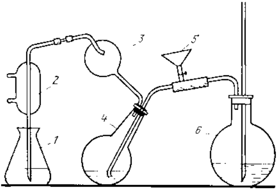


Рис. 1. Схема установки для отгонки аммиака:

1 — коническая колба-приемник; *2* — холодильник; *3* — брызгоуловитель; *4* — колба Къельдаля; *5* — капельная воронка; *6* — парообразователь

Колбу Къельдаля нагревают на слабом огне при закрытой пробке в течение 30 мин. При этом аммиак отгоняется в колбу-приемник *1*. После охлаждения титруют избыток раствора кислоты 0,1 н. раствором

гидроксида натрия с индикатором метиловым красным или метиловым оранжевым 1 мл 0,1 н раствора кислоты соответствует 6,201 мг NO_3^-

2 К 100 мл слабо щелочного или нейтрального раствора нитрата добавляют 2 г сплава Деварда (50 % меди, 45 % алюминия и 5 % цинка) Подсоединяют колбу к перегонному аппарату (см рис 1) Через капельную воронку *5* добавляют 50 мл 2 н раствора гидроксида натрия и слабо кипятят содержимое колбы в течение 1 ч Дистиллят собирают в колбу приемник *1* и далее ведут определение как описано в п 1

Определение нитридного азота

Определяется в черных или цветных металлах и сплавах При растворении навески в кислоте нитридный азот восстанавливается атомарным водородом с образованием аммиака (NH_3), а затем аммонийных солей После нейтрализации кислоты из щелочного раствора отгоняют аммиак и поглощают его стандартным раствором кислоты

Определение в жаропрочных сплавах

Ход анализа 1 Помещают 0,5—1,0 г сплава в колбу для растворения (рис 2) добавляют 25 мл H_2SO_4 (1 4) Колбу закрывают пробкой с ловушкой, заполненной той же кислотой, и нагревают до растворения сплава Если выпадают соли, то добавляют немного воды Растворение образца (до 1 г) легированной стали можно проводить в 50 мл концентрированной HCl при нагревании с последующим добавлением по каплям 20 мл 30 %-ного пероксида водорода а затем 2 г надсернокислого калия $K_2S_2O_8$ до полного разложения

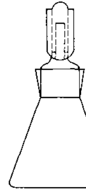


Рис 2 Колба с ловушкой для растворения проб при определении азота

Когда основная масса навески растворится, из колбы вынимают пробку с ловушкой и раствор из ловушки переводят в перегонную колбу В колбу с остатком навески добавляют 20—25 мл концентрированной H_3PO_4 10 мл концентрированной H_2SO_4 3 г надсернокислого калия 2 г сульфата калия K_2SO_4 и проводят далее мокрое сплавление содержимое колбы нагревают и выпаривают до появления паров серной кислоты После охлаждения выпавшие соли растворяют в малом объеме воды при нагревании раствор переводят через воронку с краном в перегонную колбу для отгонки аммиака (см рис 1) Вводят в ту же колбу 75 мл 40 %-ного раствора гидроксида натрия осадок с воронки смывают водой и закрывают кран Включают парообразователь и проводят отгонку аммиака с водяным паром в колбу приемник, в которую предварительно помещают 20 0 мл 0 01 н раствора H_2SO_4 Отгонку проводят до получения 150 мл дистиллята Дистиллят титруют обратным методом 0 01 н раствором гидроксида натрия со смешанным индикатором до перехода красно-фиолетовой окраски в зеленую Титр раствора кислоты устанавливают по стандартному образцу

Раствор индикатора

Растворяют 0 125 г метилового красного и 0,083 г метиленового синего в 100 мл этанола

2 Определение можно провести в аппарате для быстрого определения азота в сталях (рис 3) Из парообразователя с погружным электронагревателем *1* струя пара через резервную колбу *2* поступает в колбу Къельдаля *3*, где находится щелочной раствор пробы Аммиак отгоняется через холодильник *4* в стакан (или колбу) приемник *5* Заполнение колбы Къельдаля растворами производится через воронку

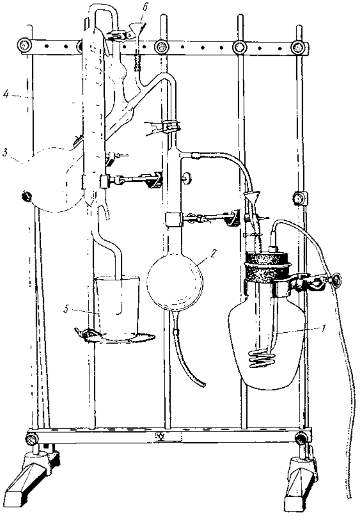


Рис 3 Аппарат для быстрого определения азота в сталях

1 — электронагреватель *2* — резервная колба *3* — колба Къельдаля *4* — холодильник *5* — стакан (или колба) приемник *6* — воронка

результате разряжения отсасывается в резервную колбу 2 Прибор работает автоматически Выпускается в ГДР

Определение в ниобиевых сплавах

Ход анализа Растворяют 1 г сплава при нагревании в 10 мл концентрированной H_2SO_4 с добавлением 2—3 г сульфата калия Растворение производят в конической колбе вместимостью 50 мл закрытой воронкой Если растворение происходит плохо, добавляют по каплям концентрированную плавиковую кислоту и 30 %-ную H_2O_2 затем раствор упаривают до появления паров серной кислоты

После полного растворения образца раствор переводят через капельную воронку в реакционную колбу 4 (рис 4) вместимостью 500—

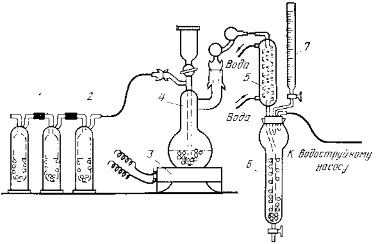


Рис 4 Установка для определения азота

1 — промывные склянки заполненные концентрированной серной кислотой 2 — промывная склянка с водой 3 — электрическая плитка 4 — дистилляционная колба 5 — холодильник 6 — сосуд для улавливания аммиака 7 — бюретка

700 мл добавляют 70—100 мл 40 %-ного раствора гидроксида натрия В сосуд для поглощения и титрования 6 наливают 25—30 мл воды со смешанным индикатором Через установку пропускают воздух если жидкость в сосуде для титрования окрасится в зеленый цвет, что свидетельствует о наличии аммиачного азота в растворе гидроксида натрия то из бюретки 7 добавляют 0,01 н раствор кислоты до приобретения жидкостью фиолетовой окраски Через капельную воронку вливают порциями по 5—10 мл испытуемый раствор в колбу и нагревают ее на плитке 3

По мере отгонки аммиака окраска индикатора меняется с фиолетовой на зеленую Титруют 0,01 н раствором кислоты зеленый раствор до восстановления фиолетовой окраски Перегонку заканчивают, если фиолетовая окраска сохраняется в течение 2—3 мин Титр раствора

Раствор индикатора

Смешивают 10 мл 0,2 %-ного этанольного раствора метилового красного и 10 мл 0,1 %-ного водного раствора метиленового голубого и разбавляют водой до 1 л.

Определение азота в органических веществах

Определение элементного азота проводят методами Къельдаля или Дюма. Определение по Къельдалю основано на разложении навески в концентрированной H_2SO_4 при нагревании с превращением азота в аммонийную соль. Затем аммиак отгоняют в щелочной среде и титруют раствором кислоты. По методу Къельдаля невозможно определение азота в нитросоединениях, нитрозосоединениях, азоксисоединениях, азосоединениях, гидразосоединениях, так как при разложении этих соединений в ходе реакции кроме аммиака образуются свободный азот и оксиды азота. Метод не позволяет определять азот, когда он находится в составе ароматического ядра (пиридин, хинолин).

Для определения азота по методу Дюма органическое вещество сжигают в присутствии окислителя в токе инертного газа. Количество освободившегося газообразного азота измеряют в нитрометре.

Метод Къельдаля

Ход анализа. 1. Испытуемое вещество 0,5—5,0 г (в зависимости от содержания азота) помещают в колбу Къельдаля вместимостью 500 мл (рис. 5, *а*). Добавляют в колбу 20 мл концентрированной H_2SO_4 и за-

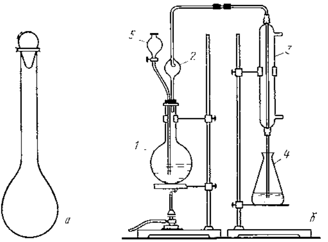


Рис. 5. Прибор для определения азота по Къельдалю:

а — колба Къельдаля; *б* — прибор для отгонки аммиака; *1* — перегонная колба; *2* — каплеуловиватель; *3* — холодильник; *4* — колба-приемник; *5* — капельная воронка

крывают неплотно колбу стеклянной грушей с вытянутым заплавленным концом. В качестве катализатора опускают в колбу одну каплю металлической ртути. (Пары ртути — сильный яд! Наливать ртуть следует только в вытяжном шкафу, хранить ртуть следует под водой в закрытом сосуде.)

Колбу укрепляют в слегка наклонном положении и в вытяжном шкафу слабо нагревают на малом пламени горелки. Нагревание ведут осторожно, избегая вспенивания. Постепенно пламя увеличивают (по мере прекращения бурной реакции) и в течение 15 мин малыми порциями вводят в колбу 10 г безводного сульфата калия. Нагревание продолжают 2—3 ч, пока раствор не станет прозрачным и бесцветным.

После охлаждения жидкость осторожно переливают в перегонную колбу прибора для отгонки аммиака (см. рис. 5, *б*). Колбу Кьельдаля обмывают 3—4 раза водой порциями по 10—12 мл, одновременно обмывая и стеклянную пробку. Промывные воды также медленно сливают в перегонную колбу (возможно разогревание и вскипание). Перегонную колбу закрывают пробкой с капельной воронкой *5* и брызгоуловителем *2*. В колбу-приемник *4* наливают 100,0—150,0 мл 0,1 н. раствора H_2SO_4 и добавляют 2—3 капли раствора индикатора метилового оранжевого (или метилового красного). В капельную воронку *5* наливают ~80 мл 35 %-ного раствора гидроксида натрия. Трубка воронки должна доходить почти до дна колбы и погружаться в жидкость, находящуюся в колбе. Перед сборкой прибора в перегонную колбу опускают 3—4 гранулы цинка для равномерного кипения и разложения азотистых соединений сульфата ртути, которые могут образоваться во время отгонки.

К содержимому колбы прибавляют также несколько капель 1 %-ного раствора фенолфталеина, соединяют прибор и из капельной воронки прибавляют избыток раствора гидроксида натрия до тех пор, пока жидкость в колбе не окрасится в красный цвет. С раствором NaOH в колбу вводят 10 мл 4 %-ного раствора сульфита натрия (или 10 мл 20 %-ного раствора тиосульфата натрия) для разрушения азотистых соединений сульфата ртути. Вследствие образования сульфида ртути жидкость окрашивается в черный цвет.

Перегонную колбу нагревают сначала на слабом пламени, затем нагрев усиливают до бурного кипения. Выделяющийся аммиак с парами воды проходит брызгоулавливатель *2* (предохраняющий приемник от брызг щелочи) и, конденсируясь в холодильнике *3*, стекает в колбу-приемник *4*, где находится точно отмеренное количество 0,1 н. раствора H_2SO_4. Отгоняют 100—150 мл дистиллята. Проверяют последнюю каплю дистиллята на красную лакмусовую бумажку, если бумажка не синеет, отгонку прекращают.

Дистиллят титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия с индикатором метиловым оранжевым до перехода розовой окраски в оранжевую. 1 мл 0,1 н. раствора кислоты соответствует 1,401 мг азота.

2. Для определения азота в амино-, нитро- и циано-соединениях растворяют в колбе навеску вещества в 15 мл фенилсерной кислоты при слабом нагревании. После охлаждения добавляют 1—2 г тиосульфата натрия для переведения нитрофенола в аминофенол. После разложения навески добавляют еще 10 мл концентрированной H_2SO_4 и каплю металлической ртути в качестве катализатора. Медленно нагревают почти до кипения и выдерживают при нагревании до полной прозрачности раствора (~2—3 ч). После охлаждения в колбу осторожно добавляют 100 мл воды, затем 80 мл 6 н. раствора гидроксида натрия, подсоединяют колбу к аппарату для перегонки и проводят отгонку.

аммиака и его определение как описано в п 1 Пиридин и хинолин этим методом не определяются

Раствор фенилсерной кислоты

Растворяют 20 г пятиоксида фосфора P_2O_5 в 50 мл концентрированной H_2SO_4, а также 4 г фенола в нескольких миллилитрах концентрированной H_2SO_4 Растворы смешивают доводят концентрированной H_2SO_4 до 100 мл и снова перемешивают

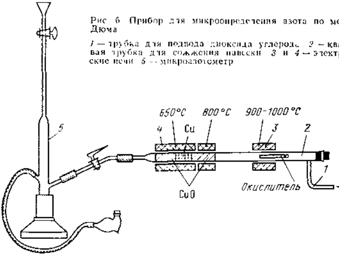


Рис 6 Прибор для микроопределения азота по методу Дюма

1 — трубка для подвода диоксида углерода *2* — кварцевая трубка для сожжения навески *3* и *4* — электрические печи *5* — микроазотометр

Метод Дюма

Ход анализа. Определение проводят в установке для микроопределения азота (рис 6) Кварцевая трубка *2* наполняется оксидом меди (II) и металлической медью в виде обрезков проволоки или фольги и соединяется с микроазотометром *5*, содержащим 40 %-ный раствор гидроксида калия KOH, до самого верхнего крана В трубку для сожжения пропускают из баллона диоксид углерода CO_2 Диоксид должен быть чистым (без азота), это проверяют по полноте поглощения CO_2 в микроазотометре

Помещают 2—3 г анализируемого вещества в кварцевой лодочке в трубку для сжигания, которая уже предварительно заправлена слоем меди и оксида меди (II) Сверху навеску в лодочке засыпают порошком оксида меди (II) Включают печь, обогревающую часть трубки с оксидом меди (II), и открывают кран азотометра Печь *3* медленно продвигают в сторону лодочки с навеской, чтобы лодочка постепенно полностью оказалась в печи Слой металлической меди в трубке служит для восстановления образовавшихся во время сжигания оксидов азота до свободного азота, часть трубки с медью нагревают в печи до 650 °C

По сожжении навески из трубки весь азот вытесняют диоксидом углерода в азотометр, что узнается по прекращению увеличения объема в азотометре После охлаждения газа в азотометре измеряют температуру и атмосферное давление в момент проведения опыта и объем

газа в азотометре В объем азота по азотометру вводят эмпирическую поправку на кажущееся увеличение объема вследствие смачивания стенок узкой трубки 40 %-ным раствором KOH Объем азота приводят к нормальным условиям и вычисляют процентное содержание его в образце 1 мл азота при нормальных условиях весит 1,23 мг

АЛЮМИНИЙ

Алюминий определяют броматометрически или бромид-броматным методом после осаждения 8-оксихинолином Иногда алюминий выделяют бензоатом аммония, а затем определяют броматометрически

Определение Al^{3+} в растворе

Броматометрический метод

Осаждают ион Al^{3+} 8-оксихинолином в присутствии ацетата аммония CH_3COONH_4 Осадок оксината растворяют в 4 н растворе HCl и проводят реакцию бромирования раствором бромид-бромата Реакция протекает по уравнению

$$Al(C_9H_6NO)_3 + 6Br_2 + 3H^+ = Al^{3+} + 3C_9H_6Br_2NOH + 6Br^-$$

Мешают As (III), Ge (IV), Pb (II), Mg (II), Ca (II), Ni (II), Zn (II), Cd (II), Bi (III), Mn (II), Co (II), РЗЭ и оксалат Контроль проводят по навеске чистого алюминия

Ход анализа В ацетатном растворе К слабокислому раствору объемом 100—200 мл, содержащему ~0,1 г Al^{3+}, прибавляют 4 %-ный уксуснокислый раствор 8-оксихинолина (примерно 15 мл на каждые 50 мг Al^{3+}) Нагревают до кипения снимают с плитки и при размешивании добавляют по каплям 2 н раствор ацетата аммония до начала образования осадка Раствор продолжают слабо нагревать до перехода осадка из аморфного в кристаллический Затем медленно добавляют еще по 25 мл 2 н раствора ацетата аммония на каждые 50 мг Al^{3+} и нагревают еще 10 мин на кипящей водяной бане Горячий раствор фильтруют, осадок промывают сначала горячей а затем холодной водой до исчезновения окрашивания промывных вод Фильтрование проводят через стеклянный фильтрующий тигель № 4 с отсасыванием Тигель с осадком помещают в стакан вместимостью 600 мл добавляют 20 мл горячей HCl (1 4) и нагревают до растворения осадка Вынимают тигель из стакана и обмывают его водой над стаканом

Для извлечения раствора из фильтровальной пластинки через тигель пропускают немного горячей HCl (1 9), применяя отсасывание Раствор доводят водой до 400 мл, охлаждают и добавляют избыток 0 1 н (или 1 н) раствора бромид-бромата После перемешивания дают постоять 30—60 с, добавляют 15 мл 20 %-ного раствора иодида калия KI и титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия, добавляя под конец титрования 1 мл 0 5 %-ного раствора крахмала 1 мл 0 1 н раствора бромид-бромата соответствует 0 2698 мг алюминия

В тартратном растворе К раствору пробы добавляют 2—3 г винной кислоты, чтобы избежать осаждения $Al(OH)_3$ аммиаком Добавляют 3—5 г хлорида аммония и нейтрализуют раствор аммиаком (1 1) до слабого запаха После нагревания до 70 °С добавляют по каплям 3 %-ный уксуснокислый раствор 8-оксихинолина для осаждения Al^{3+}, добавляют еще 1 мл аммиака и нагревают 5 мин Избытка аммиака следует избегать Осадок отфильтровывают, промывают и далее ведут определение Al^{3+}, как в п 1

Осаждение в присутствии винной кислоты дает кристаллический, легко фильтруемый осадок. Необходимо соблюдать pH осаждения (в границах от 4,5 до 9,5). Таким осаждением отделяют Al^{3+} от Be^{2+}, Mg^{2+}, щелочноземельных металлов и малых количеств Cd^{2+}. Возможно отделение от ионов тяжелых металлов, если они закомплексованы цианидом.

Определение алюминия в магниевых сплавах

Бромид-броматный метод

Ход анализа. Помещают 1,000 г сплава (при содержании >6 % Al — 0,5 г, а при <2 % Al — 2 г) в стакан вместимостью 400 мл и растворяют навеску в 30 мл HCl (1 : 1). Обмывают стенки стакана и продолжают нагревание до полного растворения стружки. Раствор разбавляют 200 мл воды и нейтрализуют концентрированным аммиаком до появления мути, которую растворяют добавлением по каплям HCl (1 : 1). Добавляют 30 мл 20 %-ного раствора ацетата аммония и 60 мл 5 %-ного уксуснокислого раствора 8-оксихинолина для осаждения Al^{3+} (и Zn^{2+}).

Раствор с осадком нагревают до 70 °C и через 15 мин фильтруют на фильтр «красная лента», промывают осадок горячей водой до полного удаления 8-оксихинолина (до получения бесцветных промывных вод). Осадок растворяют на фильтре в 50 мл горячей HCl (1 : 1) и промывают фильтр горячей водой несколько раз. По охлаждении добавляют к раствору 2—3 капли 1 %-ного раствора индигокармина, затем 0,5 н. раствор бромид-бромата до перехода окраски раствора из синей в желтую. Прибавляют снова 2—3 капли раствора индигокармина, и, если желтая окраска раствора сохраняется, добавляют избыток раствора бромид-бромата 1—2 мл. Добавляют 10 мл 10 %-ного раствора иодида калия и закрывают колбу пробкой. Через 2—3 мин титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения синего окрашивания, добавляя в конце титрования 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,5 н. раствора бромид-бромата соответствует 1,125 мг алюминия. На цинк вводят поправку (после его определения), вычитая из результатов определения алюминия 3,63×% цинка.

Растворы

8-Оксихинолин, 5 %-ный уксуснокислый. Растворяют 50 г 8-оксихинолина в 100 мл 70 %-ной уксусной кислоты. Раствор разбавляют водой до 1 л.

Бромид-бромат, 0,5 н. Растворяют 14 г бромата калия $KBrO_3$ и 50 г бромида калия KBr в воде. Раствор фильтруют и разбавляют водой до 1 л. Титр раствора устанавливают по 0,1 н. раствору тиосульфата натрия. Отбирают в колбу для титрования 20 мл воды, затем из микробюретки 5,00 мл 0,5 н. раствора бромид-бромата, добавляют 15 мл 10 %-ного раствора иодида калия, 20 мл HCl (1 : 1) и закрывают колбу пробкой на несколько минут. Раствор разбавляют до 150 мл и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

БРОМ

Свободный бром определяют иодометрически, бромиды (Br^-) — броматометрически (здесь не рассматривается) или иодометрически, бромат (BrO_3^-) определяют иодометрически.

Определение свободного брома

При кислотности 0,1—2 н добавляют избыток иодида калия KI, выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. Реакция протекает по уравнению

$$Br_2 + 2I^- = 2Br^- + I_2$$

Вместе с бромом титруется хлор и иод. Окислители и восстановители также мешают определению.

Ход анализа. В колбу для титрования с притертой пробкой помещают исследуемый раствор, добавляют 2—3 г иодида калия и закрывают колбу на 2—3 мин. Добавляет равный объем 2 н. раствора H_2SO_4 и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, с добавлением 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала в конце титрования. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 7,992 мг брома.

Определение бромидов

Определение проводят в присутствии цианида калия KCN. Уравнение реакции

$$2Br^- + IO_3^- + 3HCN + 3H^+ = 2BrCN + ICN + 3H_2O$$

Не мешают 1—2 г хлорида калия KCl.

Ход анализа. 1. Приливают к 50—60 мл анализируемого раствора 10 мл 1 н. раствора цианида калия и концентрированной соляной кислоты, чтобы концентрация HCl достигала 10—15 %. Раствор титруют 0,1 н. раствором бромата до исчезновения желтого окрашивания брома. Сразу же прибавляют смесь 20 мл 10 %-ного раствора солянокислого анилина и 10 мл 0,1 н. раствора бромида. Через 30—60 с добавляют 1 г иодида калия и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения синего окрашивания, добавляя в конце титрования раствор крахмала.

2. К раствору, содержащему 1—10 мг бромида, добавляют 1—2 г бикарбоната калия $KHCO_3$ и 30—50 мл 1 %-ной хлорной воды. Раствор выпаривают досуха на слабом пламени горелки, не доводя до кипения. После охлаждения сухой остаток растворяют в 100 мл воды, добавляют 10 мл 5 %-ного раствора фенола. Через 5 мин добавляют 1 г иодида калия и 20—40 мл 20 %-ного раствора H_2SO_4, еще через 5 мин титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата обычным способом.

Определение броматов

Уравнение реакции

$$BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ = Br^- + 3I_2 + 3H_2O$$

Ход анализа. К исследуемому раствору добавляют 2—3 г иодида калия и доводят кислотность раствора (HCl или H_2SO_4) до 1 н. Добавляют несколько капель 3 %-ного раствора молибдата аммония (катализатор) и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Стандартизацию раствора $Na_2S_2O_3$ проводят по навеске х. ч. $KBrO_3$. Мешают IO_3^- и другие окислители. 1 мл 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$ соответствует 2,132 мг BrO_3^-.

ВАНАДИЙ

Определение ванадия (V) в растворе

Ванадий (V) определяют титрованием раствором соли железа (II) Уравнение реакции

$$VO_3^- + Fe^{2+} + 4H^+ = VO^{2+} + Fe^{3+} + 2H_2O$$

Мешают MnO_4^- и Ce^{4+}, их действие устраняют добавлением 1 %-ного раствора азида натрия NaN_3 (на холоду) Мешают также Cr(VI), NO_3^-, BrO_3^- и Tl^{3+}

Ход анализа 1 К анализируемому раствору объемом 25,0—50,0 мл добавляют 100 мл 10 М раствора H_2SO_4 и доводят водой до 200 мл После охлаждения добавляют одну каплю индикатора 0,025 М раствора ферроина и титруют 0,1 н раствором соли Мора в 1 н растворе серной кислоты до перехода зелено-голубого окрашивания к красно-зеленому

2 Для определения ванадия в присутствии хрома (III) к 25,0—50,0 мл раствора ванадия (VO^{2+}) добавляют 4 мл 10 М раствора серной кислоты и по каплям 0 1 н раствор перманганата калия $KMnO_4$ для окисления ванадия (IV) до ванадия (V), что определяется по устойчивой розовой окраске, сохраняющейся не менее 2 мин Для разрушения избытка $KMnO_4$ добавляют по каплям 0 5 М раствор нитрита натрия до исчезновения розового окрашивания Для разрушения избытка нитрита добавляют 5 г сухой мочевины (карбамида) а также 100 мл 10 М раствора H_2SO_4, разбавляют раствор до 200 мл и титруют 0,1 н раствором соли Мора, как описано выше

3 Кислый раствор (содержащий 9 н H_2SO_4) пропускают через редуктор Джонса, заправленный гранулированным амальгамированным цинком Элюат собирают в колбу-приемник с 30 мл 10 %-ного раствора железо-аммонийных квасцов с 4 мл концентрированной H_3PO_4 Восстановленный Fe^{2+} титруют 0 1 н раствором перманганата калия $KMnO_4$ или 0,1 н раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ с индикатором дифениламиносульфонатом 1 мл 0,1 н раствора $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$ соответствует 1,698 мг ванадия или 3 031 мг V_2O_5

Все валентные формы ванадия в редукторе восстанавливаются до ванадия (II), например

$$2VO_3^- + 3Zn + 12H^+ = 2V^{2+} + 3Zn^{2+} + 6H_2O$$

В колбе происходит реакция

$$V^{2+} + 2Fe^{3+} + 2H_2O = VO_2^+ + 2Fe^{2+} + 4H^+$$

Мешают металлы, способные восстанавливаться цинком Cr (VI), Fe^{3+} и др

Определение ванадия (V) и хрома (VI) при их совместном присутствии

Ход анализа К анализируемому раствору (25,0 мл) добавляют 9 н раствор H_2SO_4 до получения кислотности равной 3 н Прибавляют 5 мл концентрированной H_3PO_4 4—5 капель раствора индикатора дифениламиносульфоната бария и титруют сумму ванадия и хрома 0,1 н раствором соли Мора очень замедленно

Для определения ванадия к оттитрованному раствору прибавляют 0,1 н раствор перманганата калия $KMnO_4$ до получения слабого розового окрашивания и дают постоять две минуты Добавляют 2 мл 1 %-ного раствора азида натрия NaN_3 и взбалтывают, через 4 мин добавляют 5 мл концентрированной H_3PO_4, 20 мл 25 %-ного раствора H_2SO_4 3—4 капли раствора дифениламиносульфоната бария и титруют ванадат 0 1 н раствором соли Мора 1 мл 0,1 н раствора соли Мора соответствует 5 094 мг ванадия или 18 188 мг V_2O_5

Определение ванадия в ниобиевых сплавах

Ванадий (IV) окисляют до ванадия (V) перманганатом калия избыток которого восстанавливают добавлением нитрита натрия Для разрушения избытка нитрита добавляют мочевину (карбамид) Ванадий (V) титруют раствором сульфата железа (II) с применением фенилантраниловой кислоты

Ход анализа Растворяют 0 1—0,5 г сплава в платиновой чашке в 5—10 мл концентрированной фтористоводородной кислоты, добавляя по каплям концентрированную HNO_3 После полного растворения добавляют 10 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают дважды до паров серной кислоты Добавляют 1 г сухого фторида аммония и переводят содержимое чашки небольшим объемом воды в коническую колбу вместимостью 250 мл Раствор доводят водой до объема ~100 мл, прибавляют по каплям 0 1 н раствор $KMnO_4$ до появления устойчивой слабо розовой окраски Через 5 мин добавляют по каплям 1 %-ный свежеприготовленный раствор нитрита натрия до обесцвечивания раствора и затем 2 г сухой мочевины (карбамида) Через 2—3 мин добавляют 20 мл концентрированной H_2SO_4, 4—5 капель 0 2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты и титруют фиолетовый раствор 0 02 н раствором сульфата железа (II) до перехода окраски в зеленую 1 мл 0 02 н раствора сульфата железа (II) соответствует 1 02 мг ванадия

Растворы

Фенилантраниловая кислота, 0 2%-ный Растворяют 0,2 г индикатора при слабом нагревании в 100 мл воды содержащей 0 2 г карбоната натрия Na_2CO_3

Сульфат железа (II), 0,02 н Растворяют 5 7 г сульфата железа (II) ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) в 100 мл H_2SO_4 (1 4) и разбавляют водой до 1 л Титр раствора устанавливают по стандартному образцу или по навеске ванадата аммония х ч

Определение ванадия в черных металлах

Ход анализа Растворяют 0,5—1 0 г чугуна или стали (не содержащих вольфрам) в 60 мл H_2SO_4 (1 4) и 10 мл концентрированной H_3PO_4 По окончании растворения раствор окисляют (железо и карбиды) добавлением по каплям концентрированной HNO_3 до прекращения вспенивания Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты Остаток после охлаждения растворяют в 200 мл воды при нагревании Для восстановления хрома, который мог окисляться при растворении, добавляют 5 мл раствора соли Мора (12 г/л)

Для окисления ванадия прибавляют по каплям раствор перманганата калия (10 г/л) до появления устойчивой розовой окраски Через 1—2 мин устраняют окраску перманганата добавлением по каплям ра

створа нитрита натрия (50 г/л) при непрерывном перемешивании. Добавляют 2 г сухой мочевины (карбамида), 80 мл H_2SO_4 (1 : 1) и снова перемешивают. После охлаждения добавляют 6 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты (см. выше) и титруют розово-фиолетовый раствор 0,01 н. раствором соли Мора до перехода окраски в зеленую.

Титр раствора соли Мора устанавливают по навеске ванадата аммония или по 0,01 н. раствору ванадата аммония или дихромата калия $K_2Cr_2O_7$.

Для определения в сталях и чугунах, содержащих вольфрам, растворяют 0,5—1,0 г образца в 40—60 мл HCl (1 : 1). После растворения прибавляют 10 мл концентрированной HNO_3 и нагревают при 80—90 °С до полного выделения вольфрамовой кислоты (осадок желтого цвета). Добавляют 100 мл горячей воды, нагревают до кипения и дают осадку отстояться в течение 30 мин. Осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента с фильтробумажной массой и промывают 8—10 раз горячей HCl (1 : 9). К фильтрату добавляют 25—30 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Растворяют соли в 200 мл воды, добавляют 10 мл концентрированной H_3PO_4, затем проводят определение, как описано выше (начиная с окисления ванадия раствором перманганата).

Осадок вольфрамовой кислоты может частично содержать адсорбированный ванадий. Для определения в нем ванадия осадок с фильтром высушивают в платиновом тигле, озоляют и прокаливают до WO_3 при 800 °С, затем сплавляют с 2—3 г карбоната натрия в течение 10 мин при 1000—1100 °С. Плав выщелачивают в 80—100 мл воды, кипятят несколько минут и отфильтровывают нерастворимый остаток. Фильтрат и промывные воды доводят до определенного объема в мерной колбе и определяют ванадий фотометрическим методом, результаты прибавляют к титриметрическому определению.

Определение ванадия в феррованадии

Ход анализа. Титрование раствором соли Мора с применением фенилантраниловой кислоты. Растворяют 0,25 г феррованадия в колбе вместимостью 500 мл в 25 мл H_2SO_4 (1 : 4) при нагревании. После растворения добавляют 2—3 мл концентрированной HNO_3 для окисления раствора и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. Растворение высококремнистого феррованадия проводят в платиновой чашке обработкой концентрированной фтористоводородной кислотой.

Остаток после охлаждения растворяют в 100—150 мл горячей воды, охлаждают, добавляют 5—10 мл концентрированной H_3PO_4 и по каплям 0,03 н. раствор перманганата калия до появления устойчивого розового окрашивания. Через 1—2 мин добавляют по каплям раствор нитрита натрия (50 г/л) до исчезновения розового окрашивания, затем добавляют 2 г сухой мочевины (карбамида). После перемешивания через 1 мин добавляют 100 мл H_2SO_4 (1 : 2), 6 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты и титруют фиолетовый раствор 0,1 н. раствором соли Мора до перехода окраски в зеленую.

Перманганатометрический метод. Растворяют 0,25 г феррованадия в конической колбе вместимостью 500 мл в 25 мл H_2SO_4 (1 : 4). Окисляют раствор 3—5 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают его до появления паров серной кислоты. Добавляют 10 мл концентрированной H_3PO_4 и 150 мл воды, нагревают и взбалтывают до

растворения солей. После охлаждения добавляют по каплям 0,1 н. раствор перманганата калия до получения устойчивой розовой окраски. Через 2—3 мин добавляют ~35 мл 0,1 н. раствора соли Мора для восстановления ванадия (V) до ванадия (IV). Через 1 мин добавляют 30 мл раствора надсернокислого аммония (150 г/л) и перемешивают в течение 1 мин для окисления избытка соли Мора. Титруют ванадий (IV) 0,1 н. раствором перманганата калия до слабо розового окрашивания. Титр раствора перманганата устанавливают по навеске пятиоксида ванадия х. ч. или ванадата аммония х. ч.

Определение ванадия в лигатуре алюминий — ванадий

Ход анализа. Растворяют 2 г сплава в 30—35 мл HCl (1 : 1) с добавлением 3—4 капель концентрированной HNO_3. После растворения добавляют 15 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. К остатку после охлаждения добавляют 150 мл воды и растворяют соли при нагревании. После охлаждения добавляют 5 мл концентрированной H_3PO_4 и по каплям 0,1 н. раствор перманганата калия до появления устойчивого слабо розового окрашивания [окисление ванадия до (V)]. Через 10 мин избыток перманганата восстанавливают добавлением по каплям 0,1 н. раствора щавелевой кислоты или 1 %-ного раствора нитрита натрия, добавляя после обесцвечивания раствора 3 г сухой мочевины (карбамида).

Через 15 мин к раствору добавляют 2 капли 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 или 3—4 капли 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты с 0,2 % карбоната натрия. Титруют 0,05 н. раствором соли Мора до перехода синего окрашивания раствора в зеленое.

ВИСМУТ

Определение Bi^{3+} в растворе

Висмут в растворе в виде Bi^{3+} определяют броматометрически, оксалатометрически, перманганатометрически. Отделение висмута от мешающих элементов проводят осаждением в виде оксихлорида висмута BiOCl.

Броматометрический метод

1. Ион Bi^{3+} осаждают 8-оксихинолином, осадок растворяют в 10 %-ной HCl и титруют 8-оксихинолин, эквивалентный иону Bi^{3+}, раствором бромид-бромата.

Ход анализа. Раствор нитрата висмута, содержащий до 100 мг Bi^{3+}, после добавления 3—5 г винной кислоты нейтрализуют концентрированным аммиаком по фенолфталеину (до красного окрашивания). При этом не должно выпадать осадка. Добавляют 5—10 мл 2 н. раствора уксусной кислоты и 2 г сухого ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ для создания буферности в растворе. Проводят осаждение Bi^{3+} 4 %-ным этанольным (или ацетоновым) раствором 8-оксихинолина, добавляя его в избытке (до появления окрашивания раствора над осадком). Нагревают до кипения, дают осадку отстояться и горячий раствор фильтруют. Промывают осадок горячей водой до исчезновения окрашивания промывных вод. Затем осадок растворяют на фильтре в 10 %-ном растворе HCl, содержащем 2 % винной кислоты. К охлажденному раствору добавляют 2—3 капли 1 %-ного раствора индигокармина, затем из

быток 0,1 н раствора бромид-бромата до перехода окраски из синей в желтую и еще 1—2 мл. Добавляют 10 мл 10 %-ного раствора иодида калия и закрывают колбу притертой пробкой. Титруют иод 0,1 н раствором тиосульфата натрия до исчезновения синего окрашивания, добавляя в конце титрования 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н раствора бромид-бромата соответствует 1,743 мг висмута.

Для отделения Bi^{3+} от Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} и Mg^{2+} сначала проводят осаждение 8-оксихинолином в щелочной среде (NaOH) в присутствии винной кислоты, при этом оксинат висмута остается в растворе. После отфильтровывания осадка оксинатов мешающих ионов осаждают Bi^{3+} и определяют его, как описано выше. Галогениды также мешают определению.

2. К кислому раствору Bi^{3+} добавляют концентрированный аммиак до начала образования мути, затем добавляют несколько капель концентрированной HCl. Нагревают мутный раствор до кипения и по каплям добавляют концентрированной HCl (1,5—2 мл) до полного просветления раствора. К кипящему раствору добавляют 200 мл горячей воды, при этом в силу гидролиза выпадает осадок оксихлорида висмута:

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl$$

Осадок отфильтровывают на фильтр белая лента и промывают до отрицательной реакции на ион Cl^-. Осадок на фильтре растворяют в 30 мл горячей концентрированной HCl, промывают фильтр водой, разбавляют раствор до 200 мл и нагревают в колбе с подводкой углекислого газа из аппарата Киппа. После вытеснения воздуха из колбы опускают в раствор обрезки фольги электролитической меди и кипятят 15 мин под током CO_2. Если вновь спущенная пластинка меди остается блестящей, реакцию восстановления считают законченной:

$$Bi^{3+} + 3Cu = Bi + 3Cu^+$$

Осадок висмута (и остаток металлической меди) отфильтровывают под током CO_2, промывают водой с HCl (1:20). Титруют в фильтрате ион Cu^+ 0,1 н раствором бромата калия после добавления 2—3 капель раствора индикатора метилового оранжевого до перехода окраски из розовой в синюю (голубую):

$$6Cu^+ + BrO_3^- + 6H^+ = 6Cu^{2+} + Br^- + 3H_2O$$

Определение висмута может проводиться в присутствии свинца Pb^{2+}. 1 мл 0,1 н раствора $KBrO_3$ соответствует 6,966 мг висмута.

Оксалатометрический метод

Ход анализа. К 1 н раствору HNO_3 объемом ~20 мл, содержащему 100—250 мг Bi^{3+}, в коническую колбу с притертой пробкой добавляют 20 мл хлороформа и раствор индикатора: 3 капли раствора метилтимолбляу и одну каплю раствора метиленбляу. Титруют 0,1 н раствором оксалата аммония. После каждого добавления порции раствора хорошо перемешивают. Титруют до перехода голубой окраски в зеленую. Изменение цвета наблюдают после разделения фаз, когда хлороформенный слой с осадком примет вид цветного кольца. 1 мл 0,1 н раствора оксалата аммония соответствует 13,933 мг висмута.

Растворы

Оксалат аммония, 0,1 н. Растворяют 14,21 г оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ в воде и разбавляют водой до 1 л в мерной колбе.

Титр раствора устанавливают по 0,1 н раствору перманганата калия $KMnO_4$

Индикатор Растворяют 0 1 г метиленбляу в 100 мл 60 % но го этанола и 1 г метилентимолбляу в 100 мл воды

Перманганатометрический метод

Ход анализа К раствору пробы, содержащему до 200 мг Bi^{3+} добавляют 100 мг порошка металлического алюминия и 40 мл 3 н раствора гидроксида калия КОН Дают 20 мин постоять при взбалтывании раствор разбавляют водой и кипятят до коагуляции осадка металлического висмута Нагревание ведут сначала медленно до прекращения выделения водорода, обмывают стенки колбы водой и кипятят 3—4 мин Алюминий должен раствориться весь полностью и жидкость должна быть бесцветной и прозрачной При этом висмут восстанавливается до металла

$$Bi^{3+} + Al = Bi + Al^{3+}$$

Осадок висмута отфильтровывают, промывают водой и растворяют в 15 мл раствора хлорида железа (III) Добавляют 15—20 мл H_2SO_4 (1 5) и титруют восстановленное железо (ион Fe^{2+}) 0,1 н раствором перманганата калия $KMnO_4$, добавив 10 мл смеси Циммерман Рейнгарда Уравнение реакции окисления висмута

$$Bi + 3Fe^{3+} = Bi^{3+} + 3Fe^{2+}$$

Возможно также титрование 0,1 н раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ с индикатором дифениламином 1 мл 0,1 н раствора $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$ соответствует 6 966 мг висмута

Растворы

Хлорид железа (III) Растворяют 200 г хлорида железа (III) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ и 250 мл концентрированной HCl в воде и разбавляют водой до 1 л

Смесь Циммерман Рейнгардта Растворяют 70 г сульфата марганца (II) $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ в 400 мл воды, добавляют 130 мл концентрированной H_2SO_4 и после охлаждения 140 мл концентрированной H_3PO_4, раствор разбавляют водой до 1 л

ВОДОРОД

Определение иона H^+

Иодометрический метод

Применяют для малых объемов Результат соответствует кислотно щелочному титрованию до pH 7 Уравнение реакции

$$6H^+ + 5I^- + IO_3^- = 3I_2 + 3H_2O$$

Ход анализа К исследуемому раствору добавляют 1 г иодида калия KI и 0,2 г иодата калия KIO_3 Выделившийся иод титруют 0 1 н раствором тиосульфата натрия, как обычно 1 мл 0,1 н раствора тиосульфата натрия соответствует 0,1008 мг H^+

Определение пероксида водорода

Перманганатометрический метод

Реакция протекает по уравнению

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5O_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Ход анализа Отбирают 10,0 пероксида водорода (~30 %-ного) в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки Отбирают пипеткой 10,0 мл раствора в стакан, разбавляют водой до 200—300 мл добавляют 30 мл H_2SO_4 (1 5) и титруют 0 1 н раствором перманганата калия $KMnO_4$ до получения устойчивого слабо розового окрашивания 1 мл 0,1 н раствора $KMnO_4$ соответствует 1 7008 мг H_2O_2

Если анализируемый препарат содержит в качестве консерванта окисляющиеся вещества (ацетанилид фенацетин, карбамид и т д) то определение следует проводить иодометрически

Иодометрический метод

Реакция протекает по уравнению

$$H_2O_2 + 2KI + H_2SO_4 = K_2SO_4 + I_2 + 2H_2O$$

Ход анализа Разбавляют 10 0 мл препарата в мерной колбе до 100 мл Отбирают 10,0 мл раствора в колбу для титрования, добавляют 5 мл H_2SO_4 (1 5) и 1 г иодида калия KI Колбу закрывают пробкой и дают стоять ~0,5 ч Титруют выделившийся иод 0 1 н раствором тиосульфата натрия до получения светло желтого окрашивания, после добавления 1 мл 0,5 %-ного раствора крахмала титруют далее синий раствор до обесцвечивания

Для ускорения реакции окисления можно добавить несколько капель 4 %-ного раствора молибдата аммония (катализатор) после добавления H_2SO_4 и KI, в этом случае титрование раствором тиосульфата можно проводить сразу 1 мл 0,1 н раствора тиосульфата натрия соответствует 1,7008 мг H_2O_2

Цериметрический метод

Ход анализа Разбавляют 10,0 мл пероксида водорода до 100 мл в мерной колбе Отбирают 10 0 мл раствора в колбу для титрования добавляют 5 мл H_2SO_4 (1 5) и одну каплю раствора индикатора ферроина Титруют 0,1 н раствором сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ до перехода окраски из красной в бледно голубую, 1 мл 0,1 н раствора $Ce(SO_4)_2$ соответствует 1,7008 мг H_2O_2 Присутствие HCl, HNO_3 или CH_3COOH не мешает определению

ВОЛЬФРАМ

Титрование раствором окислителей ненадежно, так как сильно затруднено восстановление вольфрама до какого либо определенного состояния и полное отделение его от мешающих элементов (Te Mo и др)

ЖЕЛЕЗО

Определение Fe (II) в растворе

Перманганатометрический метод

Ион Fe^{2+} титруют раствором перманганата калия $KMnO_4$ Уравнение реакции

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

Ход анализа Отбирают 25,0 мл ~0,1 н сернокислого раствора иона Fe^{2+}, добавляют 10 мл H_2SO_4 (1 4), разбавляют до 200 мл и титруют 0 1 н раствором перманганата калия $KMnO_4$ на холоду (можно

при нагревании) до появления устойчивого оранжевого окрашивания. Окраска составляется из желтого цвета иона Fe^{3+} и красно-фиолетового окрашивания иона MnO_4^-. Окраску иона Fe^{3+} устраняют добавлением небольшого количества H_3PO_4 для связывания Fe^{3+} в бесцветный комплекс. 1 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$ соответствует 5,585 мг железа. Определению мешают восстановители.

При обычных условиях титрование Fe^{2+} перманганатом в солянокислом растворе невозможно, поскольку при этом происходит сопряженное окисление ионов Cl^- соляной кислоты перманганатом до свободного хлора. Для устранения такого окисления к титруемому солянокислому раствору добавляют 10 мл защитной смеси Циммермана — Рейнгардта и титруют, как описано в п. 1, при энергичном взбалтывании.

Раствор

Смесь Циммермана — Рейнгардта. Растворяют 70 г кристаллического сульфата марганца $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ в 400 мл воды, добавляют 130 мл концентрированной H_2SO_4, охлаждают и вливают в раствор 140 мл концентрированной H_3PO_4, затем разбавляют раствор водой до 1 л.

Дихроматометрический метод

Ход анализа. 1. К 25,0 мл анализируемого раствора Fe^{2+} добавляют 10 мл 4 н. раствора H_2SO_4 (или HCl), 5 мл концентрированной H_3PO_4 и 6—8 капель 0,2 %-ного раствора дифениламиносульфоната натрия (или 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4). Титруют 0,1 н. раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ до перехода окраски из зеленой в фиолетовую. В конце титрования зеленая окраска усиливается (ион Cr^{3+}), титрование при этом следует вести очень осторожно. 1 мл 0,1 н. раствора дихромата калия соответствует 5,585 мг железа.

Лимонная кислота, а также винная и щавелевая мешают титрованию. С дифениламином ванадий (IV) не титруется. Уравнение реакции титрования:

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

2. К 50,0 мл анализируемого раствора добавляют 10 мл H_2SO_4 (1:3), 1 мл индикатора 1 %-ного раствора *p*-фенетидина, 2 г сухого бикарбоната калия $KHCO_3$ малыми порциями для вытеснения растворенного кислорода и далее добавляют 3 г сухого фторида аммония NH_4F для стабилизации. Титруют 0,1 н. раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$, пока от последней капли раствор приобретет устойчивое красно-фиолетовое окрашивание.

Ванадатометрический метод

Ход анализа. Отбирают 25,0 мл ~0,1 н. раствора соли Fe^{2+}, добавляют 5 мл концентрированной H_2SO_4, 3—5 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты и титруют 0,1 н. раствором ванадата аммония до перехода бледно-голубого окрашивания раствора в вишнево-красное.

В качестве индикатора можно применять 5 капель 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4; титрование проводят до приобретения бесцветным раствором сине-фиолетового окрашивания. С дифениламиносульфонатом натрия (добавляют 3—5 капель 1 %-ного водного раствора) титруют до получения красно-фиолетового окрашивания.

Ванадатом титруют малые концентрации ионов Fe^{2+}, применяя 0,05, 0,01 и 0,001 н. растворы.

Цериметрический метод

Ход анализа. В 150 мл 1 М раствора H_2SO_4 должно содержаться 15—20 мг Fe^{2+}. К раствору добавляют одну каплю 0,025 М раствора индикатора ферроина и титруют 0,1 н. раствором сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ до перехода окраски от розовой к бесцветной. Уравнение реакции

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} = Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Допустимо присутствие органических кислот (уксусной, щавелевой, винной, лимонной) и иона фторида F^-. В присутствии фосфат-иона PO_4^{3-} необходимо увеличивать кислотность раствора. 1 мл 0,1 н. раствора $Ce(SO_4)_2$ соответствует 5,585 мг железа.

Определение хлорамином Т

Ход анализа. 1. Добавляют к 25 мл раствора, содержащего 0,1—0,2 г иона Fe^{2+}, 2 мл H_2SO_4 (1 : 4) и 10 мл 0,1 н. раствора фторида натрия NaF для связывания в комплекс образующегося иона Fe^{3+}. Раствор нагревают до 40 °С, добавляют 2—3 капли раствора индикатора индигокармина и титруют 0,1 н. раствором хлорамина Т до перехода синей окраски раствора в зеленую. 1 мл 0,1 н. раствора хлорамина Т соответствует 5,585 мг железа.

2. Навеску соли железа (II) растворяют в 50 мл HCl (1 : 1) в конической колбе с притертой пробкой. Добавляют 5 мл 0,02 М раствора однохлористого иода ICl, 5 мл хлороформа и титруют 0,1 н. раствором хлорамина Т пока окраска иода не станет соломенно-желтой. Колбу закрывают пробкой и взбалтывают. Продолжают титрование при сильном взбалтывании до тех пор, пока окраска слоя хлороформа не перейдет из пурпурной в слабую бледно-желтую.

Растворы

Однохлористый иод. В склянку с притертой пробкой помещают 6,44 г иодата калия KIO_3 и 10 г иодида калия KI и растворяют их в 75 мл воды. Добавляют 75 мл концентрированной HCl и 10 мл хлороформа или тетрахлорида углерода. Далее добавляют 0,1 н. раствор иодата калия или иодида калия по каплям при сильном взбалтывании, пока слой органического растворителя не приобретет лишь слабо-фиолетовое окрашивание. Раствор следует хранить в темноте.

Хлорамин Т, 0,1 н. Растворяют 14 г хлорамина Т в воде и разбавляют раствор водой до 1 л. Титр раствора устанавливают по раствору мышьяковистого ангидрида или по раствору тиосульфата натрия.

Иодатометрический метод

Ход анализа. К 25,0 мл анализируемого раствора Fe^{2+} (примерно, 0,1 н.) добавляют 6 мл раствора однохлористого иода (см. выше), разбавляют раствор водой до 50 мл, добавляют 50 мл концентрированной HCl и 5 мл тетрахлорида углерода. Титруют 0,1 н. раствором иодата калия KIO_3 до тех пор, пока потемневший вначале анализируемый раствор от выделившегося свободного иода не просветлеет до бледно-коричневого окрашивания. Колбу закрывают стеклянной притертой пробкой и сильно взбалтывают; при этом слой органического растворителя окрашивается в фиолетовый цвет. Титруют малыми порциями, хорошо взбалтывая после каждого добавления титрующего раствора, пока органический слой не станет слабо-фиолетовым. Далее титруют по одной капле (или части капли), хорошо взбалтывая. Конец титрования определяют по исчезновению окрашивания органического слоя.

Концентрация HCl не должна снижаться ниже 4 н, поэтому при добавлении титрующего раствора добавляют соответствующее количество концентрированной HCl, чтобы сохранить необходимую кислотность раствора

Определение железа (II) в шлаках

Ход анализа Навеску шлака 1—2 г после тонкого измельчения помещают в плоскодонную колбу с длинным горлом (рис 7) вместимостью

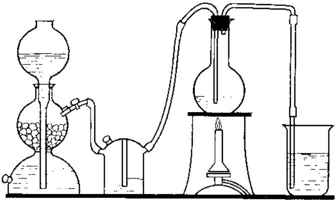


Рис 7 Прибор для определения оксида железа (II)

400 мл, насыпают в колбу 1—2 г карбоната натрия (безводного Na_2CO_3), приливают 30 мл свежепрокипяченной дистиллированной воды и закрывают колбу пробкой с двумя изогнутыми стеклянными трубками Наружный конец одной трубки соединен с аппаратом Киппа, заправленным на получение диоксида углерода CO_2, через промывную склянку Тищенко с 5 %-ным раствором ацетата свинца Вторая трубка длинным наружным концом опускается в стакан с 50—70 мл 20 %-ного раствора карбоната натрия $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$

Через колбу пропускают струю диоксида углерода CO_2, встряхивая при этом колбу, чтобы навеска была полностью взмучена в воде без образования комков и нагревают содержимое колбы до кипения, этим достигается быстрое удаление из нее кислорода воздуха Продолжая пропускание CO_2 и нагревание, приоткрывают пробку и наливают в колбу 50—80 мл H_2SO_4 (1:2) и снова закрывают колбу пробкой Колбу нагревают до слабого кипения, не прекращая пропускания CO_2 до полного разложения шлака Следует наблюдать, чтобы количество жидкости в колбе не испарялось более чем на половину

При разложении бессемеровских шлаков с высоким содержанием диоксида кремния для разложения навески добавляют 3—4 г фторида аммония или 3—5 мл концентрированной фтористоводородной кислоты После разложения шлака раствору дают остыть под током CO_2 Горло колбы приоткрывают (усилив ток CO_2) и вливают в колбу 200 мл свежепрокипяченной и охлажденной воды, при применении NH_4F или HF добавляют 25 мл насыщенного (5 %-ного) раствора борной кислоты

H_3BO_3 для связывания фтор иона в прочный комплекс HBF_4 Титруют 0,1 н раствором перманганата калия $KMnO_4$ до устойчивого слабо розового окрашивания Можно провести титрование 0,1 н раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ с добавлением 6—8 капель 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 до получения синего окрашивания

Растворение шлака можно проводить в HCl (1 1), но в этом случае перед титрованием добавляют 25 мл смеси Циммерман Рейнгардта

Пробу шлака перед определением железа (II) необходимо освободить от металлического железа отмагничиванием, так как металлическое железо растворяясь в H_2SO_4 (или HCl) дает ион Fe^{2+}, который будет титроваться вместе с железом (II) шлака завышая результаты определения 1 мл 0,1 н раствора $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$ соответствует 7,185 мг оксида железа (II)

Определение металлического железа в рудах или шлаках

Дихроматометрический метод

Определение основано на избирательном растворении металлического железа в нейтральном растворе сульфата меди с последующим титрованием сульфата железа (II) дихроматом калия

Уравнение реакции

$$Fe + CuSO_4 = Cu + FeSO_4$$

Ход анализа Помещают 0,5—2 г пробы в сухую колбу вместимостью 150—200 мл, добавляют 15 мл 15 %-ного раствора $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 45 мл свежепрокипяченной и охлажденной воды и слабо кипятят 15—20 мин, пропуская диоксид углерода CO_2 Горячий раствор быстро фильтруют через небольшую воронку Бюхнера с отсасыванием с двойным фильтром красная лента Фильтрат собирают в колбу для титрования вместимостью 500 мл, содержащую 15 мл H_2SO_4 (1 1) Осадок на фильтре промывают 5—6 раз свежепрокипяченной и охлажденной водой К фильтрату объемом 250—300 мл добавляют 2—3 мл концентрированной H_3PO_4 и титруют железо (II) 0,05 или 0 1 н раствором дихромата калия в присутствии 2—3 капель раствора дифениламиносульфоната бария до перехода голубой окраски раствора в грязно-зеленую с фиолетовым оттенком

Определение Fe (III) в растворе

Перманганатометрический метод

Ион железа (III) предварительно восстанавливают до ионов железа (II) сернистым газом, металлическим цинком или кадмием в редукторе Джонса или хлоридом двухвалентного олова $SnCl_2$ Например

$$Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_3 + H_2O = 2FeSO_4 + 2H_2SO_4,$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + Zn = 2FeSO_4 + ZnSO_4$$

В о с с т а н о в л е н и е с е р н и с т ы м г а з о м и л и ц и н к о м (к а д м и е м) в с е р н о к и с л о й с р е д е Если анализируемый раствор кислый, то его нейтрализуют добавлением сухого карбоната натрия Na_2CO_3 до почти нейтральной реакции и добавляют избыток свежеприготовленного раствора сернистой кислоты (H_2SO_3) Через раствор медленно пропускают диоксид углерода CO_2 (из аппарата Киппа), раствор слабо кипятят и отгоняют ~30 мл раствора, чтобы

полностью отогнать избыток SO_2. Для испытания на полноту удаления SO_2 пропускают выходящий из колбы газ через пробирку со слабым сернокислым раствором перманганата калия $KMnO_4$. Если раствор не обесцвечивается, добавляют к пробе (основному раствору) 10 мл H_2SO_4 (1 : 4), 5 мл концентрированной H_3PO_4, разбавляют раствор до 200 мл и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до слабо розового окрашивания.

При восстановлении цинком раствор помещают в колбу, закрывают ее пробкой с клапаном Бунзена, добавляют 10 мл H_2SO_4 (1 : 4) и три гранулы металлического цинка. Нагревают содержимое колбы на водяной бане до полного просветления и обесцвечивания раствора. Капельная проба с раствором роданида калия KSCN должна давать бесцветное пятно.

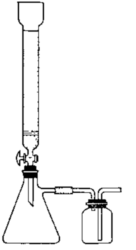


Рис. 8. Редуктор Джонса

По окончании восстановления, после охлаждения, раствор быстро фильтруют через сухой фильтр красная лента в мерную колбу, промывают фильтр прокипяченной водой и доводят до метки. Отбирают аликвотную часть раствора в колбу для титрования и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия, как описано выше.

Очень удобно проводить восстановление железа (III) электролитическим кадмием в редукторе Джонса (рис. 8). Редуктор представляет собой стеклянную цилиндрическую трубку с шарообразным расширением наверху. Трубку наполняют кристаллическим электролитическим кадмием слоем высотой ~15 см. Кадмий помещают на слой стеклянной ваты, который располагают на стеклянные бусы, опирающиеся на фарфоровую дырчатую пластинку. Солянокислый раствор железа (III) пропускают через редуктор, кадмий в редукторе всегда находится под слоем воды, воду спускают до верхнего уровня кадмия, затем в шаровую воронку вливают анализируемый раствор и медленно по каплям (10 мл/мин) пропускают его через слой кадмия, собирая в колбу для титрования. Колонку затем промывают пропусканием разбавленной H_2SO_4 (1 : 20). Нельзя допускать, чтобы кадмий в редукторе находился без жидкости.

Раствор железа (II) титруют 0,1 н. раствором перманганата калия $KMnO_4$, как описано выше. Этой методикой можно раздельно определять железо (II) и железо (III), сначала титруют в отдельной аликвотной части раствора железо (II), затем пропускают аликвотную часть раствора через редуктор и титруют сумму железа (II) и железа (III).

Методика дает более точные результаты, чем методика восстановления хлоридом олова (II). Мешают Ag^+, As (III и V), Cr (III и VI), Cu^{2+}, Hg (I и II), Mo (VI), NO_3^-, Nb (V), Pt (IV), Sb (III), Se (VI), Ti (IV), V (V), U (VI), W (VI), которые частично или полностью восстанавливаются и титруются.

Колонку редуктора можно заправлять амальгамированным цинком. Восстановление железа (III) можно провести непосредственно в колбе с раствором пробы полосками фольги металлического алюминия. 1 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$ соответствует 7,985 мг оксида железа Fe_2O_3 или 5,585 мг железа.

Восстановление хлоридом олова (II) Реакция проходит по уравнению

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

Незначительный избыток хлорида олова (II) окисляют добавлением хлорида ртути (II)

$$Sn^{2+} + 2Hg^{2+} = Sn^{4+} + Hg_2^{2+}$$

Хлорид ртути (I) образует шелковистый осадок каломели Hg_2Cl_2, которая титрованию перманганатом не мешает Мешают As (III), Au (I и III), Cu^{2+}, Mo (VI), Pt (IV), Sb (III и V), V (V) и W (VI)

Ход анализа К кипящему сильнокислому раствору (6 н HCl) добавляют по каплям 10 %-ный раствор хлорида олова $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ до обесцвечивания и еще 1—2 капли избытка, но не более После охлаждения добавляют 10 мл насыщенного раствора хлорида ртути (I) (сулемы), после чего появляется плавающий мелкокристаллический шелковистый осадок хлорида ртути (I) Если хлорида олова (II) было добавлено слишком много, может образоваться серый тяжелый осадок металлической ртути, если такое произошло, анализ прекращают, так как металлическая ртуть титруется перманганатом и результат определения будет завышенным

Раствор разбавляют водой до 200 мл, добавляют 10 мл смеси Циммерман Рейнгардта и титруют 0,1 н раствором перманганата калия до слабо розового окрашивания

Можно проводить титрование 0,1 н раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ или ванадата аммония $(NH_4)_2VO_3$ с индикатором дифениламином или дифениламиносульфонатом натрия (можно и с фенилантраниловой кислотой)

Титанометрический метод

Раствор соли железа (III) титруют 0,1 н раствором соли $TiCl_3$ или $Ti_2(SO_4)_3$ Уравнение реакции

$$Fe^{3+} + Ti^{3+} = Fe^{2+} + Ti^{4+}$$

Индикатором служит роданид калия KSCN Мешают Cu^{2+}, Mo (VI), NO_3^-, Pt (IV), Sb (III), Se (IV), V (V), W (VI) и органические вещества Можно определять железо (III) в присутствии железа (II)

Ход анализа Отбирают 25,0 мл ~0,1 н раствора соли железа (III) в колбу для титрования, добавляют 10 мл 2 н раствора H_2SO_4 и нагревают раствор до 50—60 °С Добавляют 1 мл 10 %-ного раствора роданида калия и на кончике шпателя (~0,3 г) бикарбоната натрия $NaHCO_3$ для удаления воздуха из колбы Красно коричневый раствор титруют 0,1 н раствором соли титана (III) до обесцвечивания Вблизи конечной точки титрования, когда окраска начнет ослабевать титрование проводят по каплям при непрерывном перемешивании

Раствор трехвалентного титана, 0,1 н

Раствор хлорида титана (III) или сульфата титана (III) готовят разбавлением растворов имеющихся в продаже препаратов

25 мл 15—20 % ного раствора хлорида титана (III) кипятят 1 мин с 50 мл 25 %-ного раствора HCl и после охлаждения разбавляют водой до 1 л, или 100 мл 15 %-ного раствора сульфата титана (III) разбавляют 4 н раствором H_2SO_4 до 1 л Растворы трехвалентного титана фиолетового цвета Препараты содержат много ионов четырехвалентного титана Для восстановления Ti^{4+} 100 или 200 мл приготовленного

раствора титана встряхивают с 200—300 мл жидкой амальгамы цинка [3 г мелких кусочков цинка растворены в 100—130 мл ртути с несколькими (10—20) миллилитрами разбавленных H_2SO_4 (1 10) или HCl (1 5)] в течение 1 мин и переливают в бутыль для хранения растворов

Хранят растворы Ti (III) в склянках темного стекла, защищая от действия прямого солнечного света, в специальной установке (рис 9) Бюретка соединена с бутылью сифоном ее наполняют раствором через кран 2 Пространство над раствором в склянке и бюретке заполнено диоксидом углерода CO_2 (*можно* H_2), поступающим из аппарата Киппа, кран которого всегда открыт

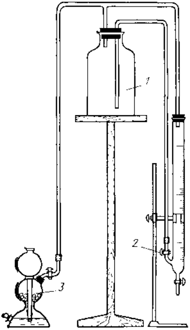


Рис 9 Установка для хранения стандартных растворов титана (III)

1 — склянка для запасного раствора, *2* — кран на сифоне соединяющем бюретку со склянкой *3* — аппарат Киппа

Установку собирают герметично и без применения каучука После наполнения бутыли *1* раствором соли Ti^{3+} открывают кран бюретки и медленно пропускают CO_2 из аппарата Киппа в течение 1 ч для удаления воздуха из всей установки Кран бюретки закрывают и дают раствору стоять 2—3 дня Перед титрованием снова пропускают CO_2 через установку в течение 15 мин

Меркурометрический метод

Определение основано на восстановлении железа (III) ионом Hg_2^{2+} в присутствии роданида аммония (или калия)

$$2Fe^{3+} + Hg_2^{2+} = 2Fe^{2+} + 2Hg^{2+}$$

Кроваво красная окраска роданового железного комплекса при этом исчезает Ион железа (III) может титроваться в присутствии иона железа (II) Мешают оксиды азота, которые удаляют кипячением или добавлением мочевины (карбамида) Мешают окислители

Ход анализа Отбирают 25,0 мл ~0,1 н раствора иона железа (III), содержащего 0,2—1 н HCl или H_2SO_4 или HNO_3 разбавляют раствор водой до ~150 мл, добавляют 20 мл 25 %-ного раствора роданида аммония и титруют кроваво красный раствор 0,1 н раствором нитрата ртути (I) до обесцвечивания Раствор $Hg_2(NO_3)_2$ добавляют сначала небольшими струйками до начала просветления, все время взбалтывая раствор Наблюдают за тем, чтобы муть, образующаяся в месте падения капли, полностью исчезала Титрование заканчивают при полном исчезновении розового окрашивания Появление серой мути в титруемом растворе — признак перетитрования 1 мл 0 1 н раствора нитрата ртути (I) соответствует 5 585 мг железа

Аскорбинометрический метод

Определение основано на восстановлении иона железа (III) аскорбиновой кислотой

$$2Fe^{3+} + C_6H_8O_6 = 2Fe^{2+} + C_6H_6O_6 + 2H^+$$

В качестве индикатора используют роданид аммония

Ход анализа Отбирают в колбу для титрования 25 0 мл ~0 1 н кислого раствора соли железа (III) добавляют 25 мл воды, нейтрализуют раствор добавлением по каплям аммиака (1 1) до появления мути, которую растворяют добавлением по каплям HCl (1 1) Нагревают раствор до 60 °C, добавляют 1 мл 0 5 н раствора роданида аммония (или калия) и титруют кроваво красный раствор до обесцвечивания Титрование следует закончить за 5 мин

Титрование проводят также с индикатором вариаминблау, добавляя его 0 1—0 2 мл 1 %-ного раствора в 0,1 н растворе HCl Окраска переходит из синей или красной (в зависимости от величины pH) в бесцветную

Определение раствором хлорида олова (II)

Ход анализа Отбирают 25 0 мл раствора содержащего 10—150 мг ионов железа (III) в узкогорлую колбу вместимостью 100 мл добавляют 2 мл концентрированной H_2SO_4 1 г сухого хлорида аммония, нагревают раствор до 60—70 °C и выдерживают эту температуру во время титрования Опускают в колбу несколько кусочков мрамора для создания в ней атмосферы инертного газа Добавляют 2—3 капли 0 1 н раствора роданида калия — индикатора и титруют 0 1 н раствором хлорида олова (II) до перехода окраски в соломенно желтую Затем добавляют 1—2 капли 0,1 н раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 а также 5 6 капель насыщенного раствора молибдата аммония и продолжают титрование до перехода окраски из зеленой в бледно голубую

Раствор хлорида олова (II), 0 1 н

В склянку для хранения раствора вливают по 80 мл концентрированной HCl на каждый литр приготавливаемого раствора и всыпают по 4—5 г карбоната натрия Na_2CO_3 для вытеснения воздуха из раствора и склянки Взвешивают 12 г хлорида олова (II) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ на 1 л раствора и всыпают в склянку с соляной кислотой После растворения соли раствор разбавляют прокипяченной дистиллированной водой до нужного объема Во время всей этой работы должно происходить выделение углекислого газа Раствор хранят в установке в атмосфере углекислого газа (см рис 9)

Титр раствора хлорида олова (II) устанавливают по раствору иодата калия Отбирают в колбу для титрования 25 0 мл титрованного 0 1 н раствора иодата калия KIO_3 добавляют 2 мл концентрированной HCl и титруют выделившийся иод 0 1 н раствором хлорида олова (II) В конце титрования добавляют 1 мл 0 5 %-ного раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синего окрашивания Титрование проводят быстро без создания атмосферы углекислого газа внутри колбы

Определение железа в железной руде

Дихроматометрический метод

Ход анализа. Растворяют ~0,2 г железной руды в 20—25 мл концентрированной HCl с добавлением 0,5—1,0 мл 10 %-ного раствора хлорида олова (II) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ при нагревании на песчаной бане до полного растворения, закрыв колбу часовым стеклом. В присутствии $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворение происходит быстрее.

После полного растворения навески руды (отсутствие темных частичек на дне колбы) раствор разбавляют до 30—40 мл водой, нагревают почти до кипения и добавляют по каплям при непрерывном размешивании 10 %-ный раствор хлорида олова (II) до полного обесцвечивания раствора. Ион Fe^{3+} при этом восстанавливается до иона Fe^{2+}. Избыток раствора $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ допускается не более 1—2 капель. После охлаждения раствора под проточной водой добавляют к нему 10 мл насыщенного (5 %-ного) раствора хлорида ртути (II) $HgCl_2$. Через 10 мин прибавляют воды до 200 мл, 25 мл смеси Кнопа, затем 3—5 капель раствора дифениламиносульфоната натрия и титруют раствором дихромата калия до перехода окраски раствора из чисто зеленой в серо-зеленую, после чего титруют по одной капле до появления устойчивого фиолетового окрашивания.

Титрование можно провести в присутствии 5—6 капель 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 до перехода светло-зеленой окраски в сине-фиолетовую. Зеленая окраска вблизи конечной точки титрования усиливается (Cr^{3+}). Титруют также с добавлением 3—5 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты. При этом окраска переходит из светло-зеленой в красно-фиолетовую (вишнево-красную). 1 мл 0,1 н. раствора дихромата калия соответствует 5,585 мг железа или 7,985 мг оксида железа (III).

Труднорастворимые руды предварительно сплавляют с пиросернокислым калием $K_2S_2O_8$ и далее ведут анализ как обычно.

Раствор смеси Кнопа

Вливают 150 мл концентрированной H_2SO_4 в 500 мл воды, после охлаждения добавляют 150 мл концентрированной H_3PO_4 и разбавляют смесь водой до 1 л.

Меркурометрический метод

Ход анализа. Растворяют 0,2—0,25 г руды в колбе вместимостью 250 мл в 20 мл концентрированной HCl, предварительно смочив навеску несколькими каплями воды. Растворение проводят при нагревании, закрыв колбу часовым стеклом, периодически взбалтывая смесь.

По растворении руды в кипящий раствор добавляют по каплям концентрированной HNO_3 до окрашивания раствора в красно-бурый цвет (окисление до Fe^{3+}), избыток кислоты может быть несколько капель. Обмывают стенки колбы 20—30 мл воды и кипятят раствор 2—3 мин, не закрывая стеклом, для удаления оксидов азота.

После охлаждения раствор разбавляют водой до 150 мл, добавляют 20 мл 40 %-ного раствора роданида аммония (избыток NH_4SCN необходим для предотвращения образования белой мути каломели Hg_2Cl_2 от взаимодействия Hg_2^{2+} с HCl) и сразу же титруют 0,1 н. раствором нитрата ртути (I) $Hg_2(NO_3)_2$.

При добавлении раствора роданида аммония NH_4SCN появляется очень интенсивное кроваво-красное окрашивание. При титровании раст-

вор $Hg(NO_3)_2$ добавляют небольшими порциями до начала просветления, затем по каплям, все время взбалтывая и наблюдая, чтобы муть, образующаяся в месте падения капли, полностью исчезала. Титрование заканчивают при полном исчезновении розовой окраски. Появление темной мути в титруемом растворе — признак перетитрования. 1 мл 0,1 н. раствора $Hg_2(NO_3)_2$ соответствует 5,585 мг железа.

Труднорастворимые руды сплавляют с пиросернокислым калием $K_2S_2O_8$, затем выщелачивают водой и далее ведут определение, как описано выше.

Определение железа в марганцевой руде

Дихроматометрический метод

Ход анализа. Помещают 0,5—2,0 г руды или концентрата (в зависимости от содержания железа — от 5 до 1 %) в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 0,5 г сухого фторида натрия NaF, 20—25 мл концентрированной HCl и нагревают до растворения пробы.

К горячему раствору добавляют по каплям 10 %-ный раствор хлорида олова $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ до обесцвечивания и еще избыток не более 1—2 капли. После восстановления раствор переводят в колбу вместимостью 500 мл, обмывают стенки водой, добавляют 5 мл насыщенного раствора хлорной ртути (II) $HgCl_2$ и после перемешивания оставляют на 2—3 мин; при этом образуется шелковистый осадок хлорида ртути (I) Hg_2Cl_2. Раствор разбавляют водой до 200—250 мл, добавляют 25 мл смеси кислот (250 мл концентрированной H_2SO_4 осторожно вливают в 750 мл воды, после охлаждения добавляют 50 мл концентрированной H_3PO_4) и 2 мл раствора индикатора дифениламиносульфоната натрия и титруют 0,1 н. раствором дихромата калия до перехода зеленой окраски в сине-фиолетовую. 1 мл 0,1 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ соответствует 5,585 мг железа.

Для марганцевых руд, содержащих мышьяк и медь, навеску 3 г помещают в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 0,5 г фторида натрия NaF, 10—25 мл концентрированной HCl и нагревают, не допуская кипения, до растворения навески. К раствору добавляют 20 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. После охлаждения добавляют 10 мл воды и 0,5 г порошка металлического алюминия или гранулированного цинка, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают раствор до обесцвечивания, не допуская сильного кипения и бурного растворения восстановителя. После обесцвечивания прибавляют к раствору 20 мл воды и отфильтровывают остаток восстановителя (Al или Zn) на фильтр «красная лента». Фильтрат собирают в коническую колбу вместимостью 500 мл, стакан и фильтр промывают 6—8 раз водой, разбавляют до 200 мл, добавляют 25 мл смеси кислот (250 мл концентрированной H_2SO_4, 750 мл воды и 50 мл концентрированной H_3PO_4), 2 мл раствора дифениламиносульфоната натрия, перемешивают и титруют 0,1 н. раствором дихромата калия до перехода зеленой окраски раствора в сине-фиолетовую. 1 мл 0,1 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ соответствует 5,585 мг железа или 7,985 мг оксида железа Fe_2O_3.

Определение железа в ферромарганце (от 2 до 10 % и выше)

Дихроматометрический метод

Ход анализа. Навеску 0,2—1,0 г пробы смачивают 3—5 мл воды, затем растворяют в 10—25 мл концентрированной HCl при слабом нагрева-

ны в стакане вместимостью 100 мл Прибавляют по каплям 10 %-ный раствор хлорида олова (II) $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ до обесцвечивания и избыток 1—2 капли После восстановления раствор переводят в колбу вместимостью 500 мл, добавляют 5 мл насыщенного раствора хлорида ртути (II) $HgCl_2$ (сулемы), при этом образуется небольшой осадок хлорида ртути (I) (каломель) Раствор разбавляют до 250 мл водой добавляют 25 мл смеси кислот (250 мл концентрированной H_2SO_4 750 мл воды и 50 мл концентрированной H_3PO_4), 2 мл раствора дифениламиносульфоната натрия (0 8 г/л) и титруют 0 1 н раствором дихромата калия до перехода окраски из зеленой в сине-голубую 1 мл 0 1 н раствора дихромата калия соответствует 5 585 мг железа

Определение железа в ферромолибдене (30 % и выше)

Дихроматометрический метод

Ход анализа Растворяют 0,25 г ферромолибдена в стакане вместимостью 400 мл в 20 мл смеси кислот (300 мл концентрированной HNO_3 смешаны с 900 концентрированной HCl) Растворение ведут при слабом нагревании не доводя до кипения К раствору добавляют 100 мл воды и концентрированный аммиак по каплям до осаждения суммы гидроксидов металлов (до появления слабого запаха) нагревают до кипения и кипятят 1—2 мин Осадок гидроксидов отфильтровывают на фильтр красная лента и промывают 8—10 раз горячим 2 %-ным раствором хлорида аммония Затем осадок растворяют на фильтре в 20—30 мл горячей HCl (1 1) в стакан, где производилось растворение Фильтр промывают 8—10 раз горячей HCl (1 50) и выбрасывают В фильтрате снова осаждают сумму гидроксидов металлов концентрированным аммиаком Осадок снова отфильтровывают, промывают и растворяют, как и в первый раз

Осторожно выпаривают раствор (от гидроксидов), не допуская кипения до объема 20—25 мл К горячему раствору добавляют по каплям 10 %-ный раствор хлорида олова (II) до обесцвечивания и 1—2 капли избытка Раствор после восстановления железа переводят в коническую колбу вместимостью 500 мл, смывая осадок со стенок водой, добавляют 5 мл насыщенного раствора хлорида ртути (II) и оставляют на 2—3 мин, при этом должен образоваться небольшой белый шелковистый осадок хлорида ртути (I) Раствор разбавляют водой до 200—250 мл добавляют 25 мл смеси кислот (250 мл концентрированной H_2SO_4 750 мл воды и 50 мл концентрированной H_3PO_4), 2 мл раствора индикатора дифениламиносульфоната натрия (0 8 г/л) и титруют 0,1 н раствором дихромата калия до перехода зеленой окраски раствора в сине-фиолетовую 1 мл 0 1 н раствора $K_2Cr_2O_7$ соответствует 5 585 мг железа

Определение железа в феррохроме

Дихроматометрический метод

Ход анализа К навеске 0,5 г феррохрома в колбу вместимостью 500 мл приливают 20 мл воды, 10 мл концентрированной H_2SO_4 и нагревают до полного растворения пробы Добавляют к раствору 2 мл концентрированной HNO_3 и кипятят до удаления оксидов азота Если феррохром трудно растворим то его растворяют с добавлением 25 мл концентрированной хлорной кислоты $HClO_4$ Раствор разбавляют водой до 200 мл, осторожно нейтрализуют концентрированным аммиаком до начала об

разования мути гидроксидов металлов, которую растворяют добавлением по каплям H_2SO_4 (1 : 1). Раствор нагревают до кипения, добавляют 5 мл раствора нитрата серебра (2,5 г/л) и 20—30 мл 20 %-ного раствора надсернокислого аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ и нагревают раствор до прекращения выделения пузырьков для окисления хрома (III) до хрома (VI).

После окончания окисления хрома добавляют концентрированный аммиак до полного осаждения гидроксидов металлов и кипятят 1—2 мин. Гидроксиды отфильтровывают на фильтр красная лента, промывают 6—8 раз горячим 2 %-ным раствором хлорида аммония и растворяют осадок на фильтре в 30 мл горячей H_2SO_4 (1 : 4), собирая раствор в колбу, где проводилось осаждение. Фильтр промывают 8—10 раз горячей H_2SO_4 (1 : 50) и 5—6 раз горячей водой. Раствор разбавляют до 200 мл и повторяют операцию окисления хрома, осаждение гидроксидов металлов аммиаком и промывание осадка, как описано выше.

Растворяют осадок гидроксидов в 30 мл горячей HCl (1 : 1), фильтр промывают 8—10 раз горячей HCl (1 : 50) и 5—6 раз горячей водой. Раствор выпаривают до 25 мл, к горячему раствору добавляют по каплям 10 %-ный раствор хлорида олова (II) до обесцвечивания с избытком 1—2 капли. Обмывают стенки колбы водой, добавляют 5 мл насыщенного раствора хлорида ртути (II) и оставляют на 2—3 мин; при этом должен появиться небольшой шелковистый осадок хлорида ртути (I). Раствор разбавляют до 200—250 мл, добавляют 25 мл смеси кислот (250 мл концентрированной H_2SO_4, 750 мл воды и 50 мл концентрированной H_3PO_4), 2 мл раствора индикатора — дифениламиносульфоната натрия — и титруют 0,1 н. раствором дихромата калия до перехода зеленой окраски раствора в сине-фиолетовую. 1 мл 0,1 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ соответствует 5,585 мг железа.

Определение железа в алюминиевых сплавах

Дихроматометрический метод

Пробу растворяют в HCl или H_2SO_4, при этом железо получается в форме Fe^{2+}, так как оно восстанавливается выделяющимся водородом:

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2,$$

$$2FeCl_3 + H_2 = 2FeCl_2 + 2HCl$$

Мешают составляющие сплава Ti (III), V (IV) и Cu. При растворении в HCl или H_2SO_4 медь остается в нерастворимом остатке и отфильтровывается. Титрованием 0,025 н. раствором дихромата калия определяют от 0,2 до 1 % железа.

Ход анализа. Растворяют 1,000 г сплава в конической колбе вместимостью 250 мл в 50 мл смеси кислот при нагревании. После полного растворения разбавляют водой, охлаждают и отфильтровывают на фильтр красная лента с фильтробумажной массой в другую коническую колбу вместимостью 500 мл и промывают фильтр 5—6 раз холодной водой. Общий объем раствора должен составлять ~120—150 мл. Добавляют 2 капли 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 и титруют 0,025 н. раствором дихромата калия до получения устойчивого сине-фиолетового окрашивания. 1 мл 0,025 н. раствора $K_2Cr_2O_7$ соответствует 1,396 мг железа.

Если растворение навески сильно затягивается и объем жидкости уменьшается, то по растворении основной массы навески добавляют к раствору 10—20 мл HCl (1 : 1), спускают кусочек (~0,02 г) чистого

алюминия и кипятят 3—5 мин. Фильтровать можно не ожидая полного растворения добавленного алюминия. Титруют как описано выше.

Раствор смеси кислот

К 600 мл H_2SO_4 (1 : 3) добавляют 55 мл перегнанной HCl (плотностью 1,12), 55 мл концентрированной H_3PO_4 и 290 мл воды.

Определение железа в гексацианоферрате (II) $[Fe(CN)_6]^{4-}$

Цериметрический метод

Ход анализа. 1. Растворяют 1 г гексацианоферрата (II) в 100 мл воды, добавляют 10 мл концентрированной HCl и одну каплю раствора индикатора ферроина, титруют без подогревания 0,1 н. раствором сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ до изменения окрашивания от коричневого оранжевого до желто-зеленого. 1 мл 0,1 н. раствора сульфата церия соответствует 3,684 мг $K_4[Fe(CN)_6]$ или 4,223 мг $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$.

Уравнение реакции

$$2K_4[Fe(CN)_6] + 2Ce(SO_4)_2 = Ce_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6]$$

Мешают органические восстановители и ион роданида SCN^-.

2. К кислому раствору (~1 н. H_2SO_4), содержащему ~10 г/л $Fe(CN)_6$, добавляют несколько капель 0,25 %-ного раствора *о*-фенантролина и 0,1 М раствора хлорида железа (III). Титруют 0,1 н. раствором сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ до чисто желтого окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора $Ce(SO_4)_2$ соответствует 3,684 мг $K_4[Fe(CN)_6]$ или 2,120 мг $Fe(CN)_6$.

Перманганатометрический метод

Ход анализа. Кислый (1н. H_2SO_4), содержащий 0,5—1,0 г соли в 300 мл, почти бесцветный раствор титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до получения устойчивого слабо-розового окрашивания. Сначала в силу образования феррицианида калия (III) раствор окрашивается в желто-зеленый цвет, после окончания окисления наступает явное окрашивание перманганата. Титрование следует вести в достаточно разбавленном растворе на фоне белого листа бумаги. Титр раствора перманганата устанавливают по препарату х. ч. $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$. 1 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$ соответствует 3,684 мг $K_4[Fe(CN)_6]$ или 2,120 мг $Fe(CN)_6$.

Уравнение реакции

$$10H_4[Fe(CN)_6] + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 10H_3[Fe(CN)_6] +$$
$$+ K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

Определение титрованием раствором сульфата цинка

Ход анализа. Растворяют 0,4 г соли $K_4[Fe(CN)_6]$ в 50 мл кипящей воды в конической колбе вместимостью 250 мл. Добавляют 15 мл 20 %-ного раствора H_2SO_4, 2 капли 1 %-ного раствора железосинеродистого калия $K_3[Fe(CN)_6]$, 2 капли 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 и медленно титруют 0,075 М раствором сульфата цинка при температуре не ниже 50 °C до появления серовато-фиолетовой окраски. За 0,5 мл до конечной точки эквивалентности скорость титрования не должна быть более 1 капли в минуту. 1 мл 0,075 М раствора сульфата цинка соответствует 2,112 мг трехводной соли.

Раствор сульфата цинка, 0075 М

Растворяют 4,9035 г цинка марки ЦБ или ЦО, очищенного с поверхности ножом от оксида цинка, измельченного в ступке, при нагревании на водяной бане в 200 мл 20 % ной серной кислоты в фарфоровой чашке По охлаждении содержимое чашки переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют водой до метки и перемешивают Раствор не нуждается в установке титра

Определение железа в гексацианоферрате (III) $K_3[Fe(CN)_6]$

Иодометрический метод

Реакция протекает по уравнению

$$2\,[Fe(CN)_6]^{3-} + 2I^- = 2\,[Fe(CN)_6]^{4-} + I_2$$

Высвободившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия Реакция ускоряется осаждением $K_2Zn[Fe(CN)_6]$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 2K^+ + Zn^{2+} = K_2Zn\,[Fe(CN)_6]$$

Мешают вещества, вступающие в реакцию с иод ионом

Ход анализа Растворяют 0,5 г соли в 30 мл воды в конической колбе с притертой пробкой вместимостью 500 мл Добавляют 2 г иодида калия и 5 мл 10 % ного раствора HCl После перемешивания оставляют в покое на 1 мин Добавляют 3 г сульфата цинка $ZnSO_4\cdot 7H_2O$ растворенные в 10 мл воды, закрывают колбу пробкой и перемешивают Через 1 мин смывают пробку и титруют выделившийся иод 0 1 н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания добавляя в конце титрования 2 3 мл 0 5 % ного раствора крахмала 1 мл 0,1 н раствора тиосульфата натрия соответствует 2,120 мг $Fe(CN)_6$ или 3 293 мг $K_3[Fe(CN)_6]$

ЗОЛОТО

Малые количества золота определяют иодометрическим микрометодом Титруют также золото раствором гидрохинона

Определение золота в растворе

Иодометрический метод

Ход анализа 1 В центрифужную пробирку отбирают водный раствор, содержащий 2—3 мг золота (III) Добавляют 2 мл 40 % ного раствора формальдегида и 0 5 мл 2 н раствора гидроксида натрия NaOH Нагревают пробирку на водяной бане 15 мин, посыпают поверхность жидкости порошком тонко растертого талька и центрифугируют восстановленное металлическое золото После промывания водой к осадку золота добавляют 1 мл концентрированной HCl, 2 00 мл 0 1 н раствора иода и 1 мл 5 % ного раствора иодида натрия NaI Перемешивают смесь до растворения золота и титруют обратным методом из микробюретки избыток иода 0 1 н раствором тиосульфата натрия с добавлением раствора крахмала Необходимо параллельно проводить холостой опыт со всеми применяемыми реактивами

2 К 20 мл раствора, содержащего ~40 мг Au^{3+}, добавляют 15 мл концентрированной HCl 5 мл концентрированной HNO_3 и нагревают

смесь под тягой. Добавляют 25 мл 5 %-ного раствора гипохлорита натрия NaClO, 35 мл воды и слабо кипятят 10 мин. По охлаждении раствор нейтрализуют по лакмусовой бумажке добавлением насыщенного раствора карбоната натрия Na_2CO_3. Достигнув нейтрального состояния, делают раствор слабо кислым добавлением по каплям HCl (1 : 1), затем добавляют насыщенный раствор бикарбоната натрия $NaHCO_3$ до щелочной реакции по лакмусовой бумажке. Добавляют 2—3 г иодида калия, растворенного в небольшом объеме воды, и титруют выделившийся иод 0,01 н. раствором арсенита натрия с применением раствора крахмала до исчезновения синего окрашивания.

Определение гидрохиноном

При растворении золота в царской водке оно полностью переходит в Au (III). Избыток свободного хлора после растворения удаляют пропусканием струи воздуха. Титруют Au (III) раствором гидрохинона с восстановлением до металлического золота

$$2HAuCl_4 + 3C_6H_6O = 2Au + 3C_6H_4O_2 + 8HCl$$

Индикатором служит *о*-дианизидин.

Ход анализа. К раствору, содержащему ~2 мг Au (III), добавляют 2 капли концентрированной HCl, сухой бифторид калия KHF_2 для создания буферности раствора и 1 мл раствора *о*-дианизидина. Немедленно титруют раствором гидрохинона до исчезновения красного окрашивания.

Растворы

Титрованный раствор гидрохинона. Растворяют 0,8372 г гидрохинона в 400 мл воды с добавлением 20 мл концентрированной HCl. Раствор разбавляют в мерной колбе водой до 1 л. 1 мл такого раствора соответствует 1 мг золота. Титр раствора проверяют по стандартному раствору золота (III).

Стандартный раствор золота (III). Растворяют 0,10 г чистого золота в смеси 0,4 мл концентрированной HNO_3 и 1,2 мл концентрированной HCl при слабом нагревании. Пропускают через раствор струю воздуха до удаления хлора и в мерной колбе вместимостью 100 мл разбавляют водой до метки. Концентрация составляет 1 мг/мл золота (III).

Раствор индикатора *о*-дианизидина. Растворяют 0,5 г *о*-дианизидина в смеси 200 мл воды и 2 мл концентрированной HCl и разбавляют водой до 500 мл.

Определение золота в цианистом электролите

Иодометрический метод

Ход анализа. Отбирают пробу электролита с содержанием золота не более 0,01 г в фарфоровую чашку. Добавляют 20 мл концентрированной HCl и выпаривают под тягой досуха (для удаления HCN). Сухой остаток смывают горячей водой в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 2—3 мл 10 %-ного раствора иодида калия и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия после добавления 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала до обесцвечивания синей окраски крахмала.

Реакция протекает по уравнению

$$AuCl_3 + 3KI = AuI + I_2 + 3KCl$$

1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 9,86 мг золота.

ИОД

Свободный иод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия при pH 7 до перехода бурой окраски раствора в желтую. Добавляют иодид калия и раствор крахмала и далее титруют синий раствор до обесцвечивания.

Очень разбавленные растворы титруют из микробюретки в колбе с притертой пробкой с несколькими миллилитрами бензола, хлороформа и четыреххлористого углерода до исчезновения окрашивания органического растворителя.

Уравнение реакции:

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Влияет прямой солнечный свет, высокая кислотность и катализаторы (например, Cu^{2+}), завышая результаты. Мешают восстановители.

Близкие к нейтральным растворы (pH 5—9) титруют стандартным раствором арсенита в присутствии крахмала и иодида калия:

$$I_2 + AsO_3^{3-} + H_2O = 2I^- + AsO_4^{3-} + 2H^+$$

Ион CO_3^{2-} не должен применяться для нейтрализации или создания буферной смеси, так как иод может улетучиваться совместно с выделяющимся CO_2.

Иодиды в нейтральном или слабокислом растворе обрабатывают хлором Cl_2 или бромом Br_2. Избыток хлора удаляют кипячением, а брома — муравьиной кислотой, титруют раствором тиосульфата:

$$2I^- + 6Cl_2 + 6H_2O = 2IO_3^- + 12Cl^- + 12H^+$$

Мешают Fe^{3+} и NO_2^-. Метод хорош для определения малых количеств I^- в присутствии Cl^- и малых количеств Br^-.

Для определения иодата IO_3^- или периодата IO_4^- анализируемый раствор вливают в колбу с 2 н. раствором HCl и избытком KI. Титруют выделившийся иод раствором тиосульфата. Уравнение реакции:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$$

Мешают NO_2^-, органические вещества и окислители, вступающие в реакцию с IO_3^- или IO_4^-. Иодат и периодат титруются вместе.

Определение свободного иода

Иодометрический метод

Ход анализа. 1. Перед взвешиванием свободного иода в бюкс помещают 2—2,5 г иодида калия и 0,5 мл воды. Бюкс закрывают притертой крышкой и после выравнивания температуры точно взвешивают его. Открыв бюкс, всыпают в него 0,3—0,4 г иода и закрывают крышкой. Иод быстро растворяется в растворе иодида калия. После выравнивания температуры бюкс снова быстро взвешивают. Раствор из бюкса быстро и количественно переводят в коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл, разбавляют водой до 100 мл, добавляют 1 г иодида

калия. Раствор иода титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до перехода бурого окрашивания в светло-соломенное. Добавляют 1—2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют далее тиосульфатом до исчезновения синего окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата соответствует 12,69 мг иода.

2. Отбирают 25,0 мл сильно разбавленного раствора иода в колбу с притертой пробкой, добавляют 5—6 мл бензола, хлороформа или четыреххлористого углерода. Титруют 0,01 (или 0,001) н. раствором тиосульфата натрия, закрывая колбу после каждой порции добавленного раствора. Дают отстояться органическому растворителю и наблюдают исчезновение его окрашивания.

3. К 25,0 мл нейтрального, слабокислого или слабощелочного раствора (pH 5—8) добавляют в колбу для титрования 1—2 г иодида калия и титруют 0,1 (0,05) н. раствором арсенита натрия до исчезновения бурого окрашивания. Далее добавляют 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и дотитровывают раствор до исчезновения синего окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора арсенита AsO_3^{3-} соответствует 12,69 мг иода.

Определение иодида

Броматометрический метод

Титрование проводят в присутствии цианида калия в кислой среде. Уравнение реакции

$$3I^- + BrO_3^- + 3HCN + 3H^+ = 3ICN + Br^- + 3H_2O$$

Ход анализа. К анализируемому раствору (60—70 мл) добавляют 5—10 мл 1 н. раствора цианида калия KCN. Затем добавляют фосфорную кислоту до 30 %-ной концентрации (или серную кислоту до 15 %-ной или соляную кислоту до 5—10 %-ной концентрации). Добавляют 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором бромата калия до исчезновения синего окрашивания. При плохом переходе окраски добавляют еще раствор KCN. Бром Br^- до 0,5 M не мешает определению. 1 мл 0,1 н. раствора бромата соответствует 6,345 мг иона иода I^-.

Микрометод

Ход анализа. Отбирают 2,0—10,0 мл (2—10 мг I^-) анализируемого раствора в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 50 мл. Раствор доводят водой до 10 мл, добавляют 1 г бромида калия KBr, 2 мл четыреххлористого углерода и 5 мл 12 н. раствора HCl. Титруют по каплям 0,01 н. раствором бромата калия $KBrO_3$ до обесцвечивания красного окрашивания слоя органического растворителя. После взбалтывания органическому растворителю дают отстояться. 1 мл 0,01 н. раствора $KBrO_3$ соответствует 0,6346 мг иодид-иона.

Титрование можно проводить в присутствии 1 г NaCl или 1—2 г KBr.

Иодометрический метод

Ход анализа. К 100 мл анализируемого раствора добавляют 5 мл ледяной уксусной кислоты и 10—20 мл 20 %-ного раствора ацетата натрия. Добавляют избыток бромной воды до исчезновения возникшего вначале сильного окрашивания свободного иода. Колбу закрывают часовым стеклом и оставляют стоять на 10 мин. Затем разрушают избы

ток брома осторожной добавкой по каплям при размешивании 80 %-ной муравьиной кислоты. Реакция протекает замедленно, если обесцвечивание брома закончилось, добавку муравьиной кислоты прекращают. Добавляют к раствору 20 мл 5 %-ного раствора иодата калия и дают 10 мин постоять. Титруют иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Если в ходе анализа был получен осадок иодида серебра AgI, его отфильтровывают, промывают и обрабатывают ледяной уксусной кислотой и раствором ацетата натрия до растворения, затем нагревают на водяной бане 10 мин и оставляют на 30 мин. Далее ведут определение как описано выше.

Определение хлорамином Т

Ход анализа. Растворяют ~0,5 г анализируемого вещества в конической колбе с притертой пробкой в 50 мл HCl (1 : 1). Добавляют 5 мл 0,02 М раствора однохлористого иода ICl, 5 мл хлороформа и титруют 0,1 н. раствором хлорамина Т, пока бурая окраска иода не станет соломенно-желтой. Колбу закрывают пробкой и взбалтывают. Титрование продолжают при хорошем взбалтывании до перехода окраски слоя хлороформа из пурпурной в бледно-желтую.

Определение раствором ванадата аммония

Ход анализа. Отбирают 25,0 мл анализируемого раствора иодида, добавляют 30 мл концентрированной HCl, 5 мл 0,02 М раствора однохлористого иода и 5 мл хлороформа. После охлаждения до комнатной температуры титруют 0,1 (0,05) н. раствором ванадата аммония до перехода бурой окраски водной фазы в бледно-зеленую, а хлороформ окрасится в пурпурный цвет. Хорошо взбалтывают и продолжают титрование по каплям до исчезновения пурпурного окрашивания слоя хлороформа. Концентрация HCl в конце титрования должна составлять 7—7,5 н., если требуется, в ходе титрования добавляют еще концентрированную HCl.

Иодатометрический метод

Ход анализа. 1. Пробу, содержащую 0,2—0,3 г иодида калия, растворяют в возможно малом количестве воды. Добавляют 40 мл насыщенного раствора бромида калия KBr и 20—30 мл концентрированной HCl. Затем добавляют воды до растворения выкристаллизовавшихся солей. Добавляют 5 мл хлороформа и титруют 0,1 н. раствором иодата калия KIO_3 до исчезновения пурпурного окрашивания слоя хлороформа.

2. К анализируемому раствору в коническую колбу добавляют 20—30 мл ацетона и разбавленную H_2SO_4 (1 : 1) до получения ее концентрации в конце титрования 2—2,5 н. (учитывая разбавление). Добавляют 2—4 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором иодата калия KIO_3 до перехода коричневой иодо-крахмальной окраски в чисто синюю. Далее титруют замедленно до полного обесцвечивания раствора.

Определение иода и иодида при их совместном присутствии

Иодатометрический метод

При взаимодействии иона иода I^- или свободного иода с синильной кислотой образуется иодциан

$$I^- + HCN = ICN + H^+ \quad \text{или} \quad I_2 + HCN = ICN + I^- + H^+$$

Иодциан титруется 0,1 н раствором иодата калия KIO_3

Ион иода I^- титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия

Ход анализа К нейтральному раствору добавляют 50 мл 2 н раствора H_2SO_4 и 6—8 мл 0,5 н раствора цианида калия KCN Титруют 0,1 н раствором иодата калия добавляя в конце титрования 2—4 мл 0,5 %-ного раствора крахмала до обесцвечивания Расход раствора соответствует содержанию суммы иода и иод иона Отбирают вторую такую же аликвотную часть раствора и титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания синего раствора, добавляя в конце титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала Расход раствора соответствует содержанию свободного иода

Определение иодата

Иодометрический метод

Ход анализа Анализируемый раствор (аликвотную часть 25,0 мл) вливают в коническую колбу, содержащую 25 мл 2 н раствора HCl и 1—2 г иодида калия KI Титруют выделившийся иод 0,1 н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания добавляя в конце титрования 2—4 мл 0,5 %-ного раствора крахмала Уравнение реакции

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$$

Мешают нитриты органические вещества и окислители Иодат и периодат титруются совместно 1 мл 0,1 н раствора тиосульфата натрия соответствует 2,915 мг иодата IO_3^-

Определение периодата

Арсенометрический метод

Ход анализа К анализируемому раствору (~25 мл) добавляют 20 мл насыщенного раствора тетрабората натрия (буры), содержащего 0,5 г/л борной кислоты H_3BO_3 Вводят 2 г иодида калия KI и титруют выделившийся иод 0,1 н раствором арсенита натрия до обесцвечивания добавляя в конце титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала Уравнение реакции

$$IO_4^- + 2I^- + H_2O = IO_3^- + I_2 + 2OH^-$$

1 мл 0,1 н раствора арсенита соответствует 2,389 мг периодата

Иодометрический метод

Ход анализа Вливают анализируемый раствор в колбу, содержащую 20 мл 2 н раствора HCl и 2—3 г иодида калия KI Титруют выделившийся иод 0,1 н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания добавляя в конце титрования 2—4 мл 0,5 %-ного раствора крахмала 1 мл 0,1 н раствора тиосульфата натрия соответствует 2,389 мг периодата Совместно с периодатом титруется иодат Мешают нитриты и органические вещества, а также окислители, вступающие в реакцию с иодом или ионом иода I^-

КАДМИЙ

Определение Cd^{2+} в растворе

Бромид броматный метод

Осаждают Cd^{2+} из раствора антраниловой кислотой, антранилат кадмия растворяют в 4 н HCl и определяют бромид броматным методом эквивалентное количество антраниловой кислоты в растворе Уравнения реакций

$$Cd(NH_2C_6H_4COO)_2 + 2H^+ = Cd^{2+} + 2NH_2C_6H_4COOH,$$

$$NH_2C_6H_4COOH + 2Br_2 = NH_2C_6H_2Br_2COOH + 2H^+ + 2Br^-$$

Мешают Co, Cu, Mn, Ni, Pb и Zn, также осаждаемые антраниловой кислотой

Ход анализа Нейтральный раствор, содержащий ~100 мг Cd^{2+} в 150 мл, нагревают до кипения и добавляют 20 мл 3 %-ного раствора антраниловой кислоты для осаждения Cd^{2+} Дают 1 ч постоять (без подогревания) и фильтруют через фильтр красная лента Промывают осадок промывной жидкостью (раствор антраниловой кислоты разбавленный 1 20) и в конце промывают несколько раз этанолом Осадок $Cd(NH_2C_6H_4COO)_2$ растворяют на фильтре в горячем 4 н растворе HCl, собирая раствор в коническую колбу Титруют 0,1 н раствором бромид бромата после добавления 2—4 мл 0 2 %-ного раствора индиго до перехода окраски раствора из синей в желтую (избыток Br_2) Добавляют 2 г иодида калия и титруют 0,1 н раствором тиосульфата до обесцвечивания, добавляя 2—3 мл 0 5 %-ного раствора крахмала 1 мл 0,1 н раствора тиосульфата соответствует 1,405 мг Cd^{2+}

Броматометрический метод после осаждения 8 оксихинолином

Ход анализа К нейтральному или слабо кислому раствору пробы добавляют сухой карбонат натрия Na_2CO_3 до начала образования мути, которую растворяют добавлением по каплям концентрированной CH_3COOH Нагревают до 60 °С и добавляют 2 %-ный этанольный раствор 8 оксихинолина до полного осаждения Cd^{2+} (появления желтого окрашивания раствора) Нагревают до кипения и дают постоять, пока осадок соберется на дне Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента промывают сначала горячей, затем холодной водой Осадок с фильтром переносят в стакан, в котором проводилось осаждение, и растворяют его в 2 н растворе HCl Фильтр промывают 2 н HCl и выбрасывают Добавляют к раствору несколько капель 0 2 %-ного раствора метилового красного, затем из бюретки 0,1 н раствор бромид бромата до перехода окраски из красной в желтую, после этого добавляют избыток раствора бромид бромата 1—2 мл Добавляют 1—2 г иодида калия и титруют выделившийся иод 0,1 н раствором тиосульфата натрия Иногда образуется осадок при добавлении иодида калия, но он растворяется при титровании тиосульфатом Добавляют 2—3 мл 0 5 %-ного раствора крахмала и дотитровывают синий раствор до обесцвечивания

Определение Cd^{2+} в сернокислом электролите

Иодометрический метод

Осаждают Cd^{2+} из горячего раствора сульфидом натрия Уравнение реакции

$$CdSO_4 + Na_2S = CdS + Na_2SO_4$$

Осадок растворяют в избытке 0,1 н. раствора иода, который оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии раствора крахмала.

Ход анализа. Отбирают 5,00 мл электролита в коническую колбу вместимостью 250 мл. Добавляют воды до 100 мл, нагревают до кипения, прибавляют 10 мл насыщенного раствора сульфида натрия $Na_2S \cdot 9H_2O$ и кипятят 2—3 мин. Нагревание прекращают и дают осадку отстояться. По стенке вводят каплю раствора $Na_2S \cdot 9H_2O$ для проверки полноты осаждения Cd^{2+}. Если в месте введения капли появляется муть, добавляют еще 1—2 мл раствора сульфида натрия и опять кипятят 2—3 мин. Добившись полноты осаждения, осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента», промывают 2—3 раза холодной водой и переносят вместе с фильтром в колбу, в которой проводилось осаждение. Наливают в колбу 25,0—30,0 мл 0,1 н. раствора иода из бюретки, закрывают колбу пробкой и хорошо взбалтывают. Раствор должен иметь бурый цвет, что будет служить подтверждением, что иод имеется в необходимом избытке. Добавляют небольшими порциями 25 мл HCl (1 : 2) при постоянном взбалтывании. Титруют 0,1 н. раствором тиосульфата до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 5,62 мг кадмия.

Определение Cd^{2+} в цианистом кадмиевом электролите

Ферроцианидный метод

Ход анализа. Отбирают 5,00 мл цианистого электролита в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают под тягой до появления густых белых паров серной кислоты (для разрушения цианида). После остывания остаток растворяют в 50 мл воды и переводят раствор в коническую колбу вместимостью 500 мл. Доводят объем раствора до 200 мл, добавляют 5 мл концентрированной HCl, 20 мл 20 %-ного раствора хлорида аммония, нагревают до кипения и титруют раствором ферроцианида калия $K_4[Fe(CN)_6]$ при перемешивании.

Для установления конца титрования тонкой стеклянной трубкой наносят каплю титруемого раствора на белую фарфоровую пластинку, предварительно смазанную тонким слоем парафина, чтобы капли не растекались. Добавляют к этой капле каплю раствора индикатора — 3 %-ного раствора молибдата аммония $(NH_4)_2MoO_4$. Появление светло-желтого окрашивания при смешивании капель указывает на конец титрования. Проводят несколько параллельных титрований.

Можно проводить титрование с «внутренним» индикатором дифениламином. Отбирают 25,0 мл электролита в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают 25,0 мл полученного раствора в колбу для титрования, добавляют воды до 50 мл, 20 мл 10 %-ного раствора пирофосфата натрия $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ (для комплексования Fe^{3+}), 15 мл H_2SO_4 (1 : 4), 10 мл 20 %-ного раствора сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$, 3 капли 1 %-ного раствора индикатора дифениламина в конц. H_2SO_4 и 3 капли 1 %-ного раствора красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$ (феррицианида калия). Через 2—3 с появляется сине-фиолетовое окрашивание, титруют раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ при постоянном перемешивании. Раствор постепенно бледнеет и приобретает зеленовато-желтую окраску от выделяющегося осадка $K_2Cd_3[Fe(CN)_6]_2$. Переход окраски к бесцветной. Под конец титрование замедляют, следующую каплю из бюретки добавляют, когда окраска восстановится после хорошего взбалтывания.

Раствор железосинеродистого калия $K_4[Fe(CN)_6]$

Растворяют 22 г $K_4[Fe(CN)_6]$ $3H_2O$ в одном литре воды с добав кой 0 2 г сульфита натрия Na_2SO_3 $7H_2O$ Титр раствора устанавливают по стандартному раствору кадмия Cd^{2+}

Определение кадмия в магниевых сплавах с применением диэтилдитиофосфата никеля

Иодометрический метод

Ход анализа Растворяют 0,2—0 5 г сплава (при содержании кадмия 2—3%) в 15 мл H_2SO_4 (1 5) в стакане вместимостью 100 мл Добав ляют 15 мл 0,025 М раствора диэтилдитиофосфата никеля, хорошо перемешивают и дают осадку отстояться Спустя 1 ч осадок отфильтро вывают через фильтр синяя лента Осадок на фильтре промывают 5—6 раз насыщенным раствором диэтилдитиофосфата никеля Фильтр с осадком развертывают смывают осадок в коническую колбу вмести мостью 250 мл и добавляют концентрированный аммиак до полного ра створения осадка Аммиачный раствор нейтрализуют перегнанной HCl (но не H_2SO_4!) по метиловому красному и добавляют избыток 1 мл Титруют 0 025 М раствором иода до получения отчетливого синего ок рашивания в присутствии раствора крахмала

Уравнение реакции осаждения

$$CdSO_4 + [(C_2H_5O)_2PSS]_2 Ni =$$

$$= NiSO_4 + [(C_2H_5O)_2 PSS]_2 Cd$$

Титрование протекает по реакции

$$2[(C_2H_5O)_2PSS] NH_4 + I_2 = (C_2H_5O)_2PSS - SSP (OC_2H_5)_2 + 2NH_4I$$

Растворы

Диэтилдитиофосфат никеля 0 025 М Растворяют 10,725 г перекристаллизованного препарата в воде при сильном и продолжи тельном встряхивании в мерной колбе вместимостью 1 л затем разбав ляют водой до метки

Промывная жидкость Насыщенный раствор диэтилдитио фосфата никеля К произвольному раствору сернокислого кадмия до бавляют раствор диэтилдитиофосфата никеля Выпавший осадок от фильтровывают и промывают водой до отрицательной реакции на ни кель Осадок переносят с фильтра в колбу, добавляют 1 л воды, закрывают пробкой и встряхивают 15—20 мин до насыщения Осадок отфильтровывают и выбрасывают, а фильтратом пользуются в качестве промывной жидкости

КАЛИЙ

Определение K^+ в растворе

Перманганатометрический метод

Ход анализа К анализируемому раствору соли K^+ добавляют 2 н раствор нитрата кобальта $Co(NO_3)_2$ 2 н раствор нитрита натрия $NaNO_2$ и 2 н раствор уксусной кислоты CH_3COOH (до pH 4) Постепенно раствор мутнеет и из него выделяется желтый кристаллический осадок гексанитрокобальтита калия — натрия $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ Уравнение ре

акции

$$2K^+ + Co^{2+} + Na^+ + 7NO_2^- + 2CH_3COOH =$$

$$= K_2Na[Co(NO_2)_6] + NO + 2CH_3COO^- + H_2O$$

После созревания осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента и промывают 2 %-ным раствором нитрата аммония NH_4NO_3. Осадок с фильтра смывают в стакан, в котором проводилось осаждение, добавляют 50,0 мл 0,05 н (или 0,02 н) раствора перманганата калия $KMnO_4$, 5 мл 6 н раствора H_2SO_4 и взбалтывают до растворения осадка (~15 мин). Добавляют 2 г иодида калия KI и титруют выделившийся иод обратным методом 0,05 н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

Уравнение реакции

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

КАЛЬЦИЙ

Определение Ca^{2+} в растворе

Перманганатометрический метод

Ион Ca^{2+} осаждают оксалатом аммония, затем осадок отфильтровывают, растворяют в 2 н H_2SO_4 и титруют эквивалентный оксалат раствором перманганата калия при 80—90 °C.

Уравнения реакций

$$CaC_2O_4 + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2C_2O_4,$$

$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Мешают Ba^{2+} и Sr^{2+}.

Ход анализа. К раствору соли Ca^{2+} добавляют несколько миллилитров HCl (1 : 1) и доводят водой до 150—200 мл. Нагревают до кипения и добавляют 3 г оксалата аммония. К горячему раствору добавляют по каплям аммиак (1 : 1) при перемешивании до перехода окраски индикатора метилового красного из красной в желтую (или до слабого запаха аммиака). Образовавшемуся осадку CaC_2O_4 дают 1 ч отстояться и декантируют жидкость с осадка через фильтр белая лента. Осадок заметно растворим в воде, его промывают 2 %-ным раствором оксалата аммония декантацией. Затем осадок переводят на фильтр и продолжают промывание до отрицательной реакции на ион Cl^-.

Фильтр с осадком развертывают на стенке стакана и смывают осадок водой. Остатки осадка смывают с фильтра H_2SO_4 (1 : 1). Фильтр еще раз смывают водой и удаляют. Добавляют еще 10 мл H_2SO_4 (1 : 1), нагревают до 80—90 °C и титруют 0,1 н раствором перманганата калия $KMnO_4$ до устойчивого слабо-розового окрашивания. 1 мл 0,1 н раствора $KMnO_4$ соответствует 2,004 мг кальция или 2,804 мг оксида кальция CaO.

Определение титрованием раствором пальмитата калия

Ход анализа. Нейтральный раствор соли Ca^{2+} титруют 0,1 н раствором пальмитата калия. Выпадает осадок соли пальмитата кальция. Уравнение реакции

$$2C_{15}H_{31}COOK + CaCl_2 = \downarrow(C_{15}H_{31}COO)_2Ca + 2KCl$$

Избыток раствора пальмитата калия подвергается гидролизу, в результате которого образуется свободный КОН Уравнение реакции

$$C_{15}H_{31}COOK + H_2O = C_{15}H_{31}COOH + K^+ + OH^-$$

Титрование проводят с добавлением 2—3 капель 1 %-ного этанольного раствора фенолфталеина до слабого розового окрашивания 1 мл 0,1 н раствора пальмитата калия соответствует 2 004 мг Са или 2,804 мг CaO

Раствор пальмитата калия, 0 1 н

Нагревают в литровой колбе на водяной бане 25,6 г пальмитиновой кислоты в смеси 500 мл пропилового спирта и 300 мл воды Параллельно готовят раствор 15 г гидроксида калия КОН в 100 мл теплого 96 %-ного этанола К раствору пальмитиновой кислоты добавляют несколько капель 1 %-ного этанольного раствора фенолфталеина и вводят раствор КОН до появления слабого розового окрашивания Раствор должен быть прозрачным, его разбавляют пропиловым спиртом до 1 л, если требуется, фильтруют

Для установки титра раствора готовят 0 1 н раствор хлорида кальция $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ и устанавливают его титр гравиметрическим методом Отбирают аликвотную часть установленного раствора $CaCl_2$, кипятят его 2—3 мин для удаления CO_2, затем нейтрализуют 0,1 н раствором NaOH по фенолфталеину Титруют 0,1 н раствором пальмитата калия до слабого розового устойчивого окрашивания

КИСЛОРОД

Определение кислорода в растворе

Иодометрический метод

Определяют кислород растворенный в воде Гидроксид марганца (II) в щелочной среде окисляется растворенным кислородом до Mn (IV) по уравнению

$$2Mn^{2+} + O_2 + 4OH^- = 2MnO(OH)_2$$

При последующем подкислении раствора и добавлении иодида калия гидроксид марганца (IV) выделяет иод в количестве эквивалентном содержанию кислорода по уравнению

$$MnO(OH)_2 + 2I^- + 4H^+ = Mn^{2+} + I_2 + 3H_2O$$

Ход анализа Пробу воды отбирают в специальную колбу с притертой пробкой вместимостью 250 мл Объем колбы должен быть точно известен Колбу наполняют водой, пропуская ее в течение 10—15 мин через резиновую трубку Трубку вынимают, колбу закрывают притертой пробкой не допуская пузырьков воздуха под пробкой

С помощью длинной пипетки вводят до дна колбы 1 мл раствора хлорида марганца $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ и 1 мл раствора иодида калия KI с гидроксидом натрия NaOH Пипетку вынимают из жидкости медленно, чтобы из нее раствор мог полностью вытечь в толщу воды склянку закрывают притертой пробкой (без пузырьков воздуха) и перемешивают смесь, перевертывая колбу несколько раз Кислород реагирует с реактивами в течение 1 мин Образовавшемуся осадку дают отстояться и прибавляют 2 мл концентрированной H_3PO_4 (плотность 1,71) или 2 мл H_2SO_4 (1 1) Закрывают пробкой и снова хорошо перемешивают Осадок быстро растворяется и в растворе выделяется иод в количестве,

эквивалентном содержанию растворенного кислорода Отбирают пипеткой аликвотную часть раствора в колбу и титруют 0,01 н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала 1 мл 0,01 н раствора тиосульфата соответствует 0,08 мг или 0,0559 мл кислорода При расчете необходимо учитывать вытесненный объем растворами реактивов (2 мл)

Мешают оксиды азота которые также выделяют иод в свободном состоянии Нитрит удаляют добавкой по каплям 0,1 н раствора $KMnO_4$, избыток которого восстанавливают 0,1 н раствором щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$

Растворы

Марганец (II) хлорид Растворяют 800 г $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ в 1 л воды Можно применять раствор 480 г $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ или 400 г $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ в 1 л воды При добавлении этого раствора (1 мл) к раствору иодида калия не должно выделяться заметного количества иода

Щелочной раствор иодида Растворяют 400 г гидроксида натрия NaOH и 900 г иодида калия KI в воде и разбавляют до 1 л При подкислении раствора и добавлении раствора крахмала не должно появляться синего окрашивания

Определение озона

Иодометрический метод

Для определения озона O_3 отмеренный объем газа пропускают через газовую промывалку с раствором иодида калия, выделяется свободный иод Уравнение реакции

$$O_3 + 2I^- + H_2O = O_2 + I_2 + 2OH^-$$

Выделившийся иод титруют 0,01 н раствором тиосульфата в присутствии крахмала

Мешают бром (Br_2), хлор (Cl_2) и оксиды азота, они также выделяют свободный иод

Ход анализа 1 В поглотительный сосуд наливают 100 мл 2 %-ного раствора иодида калия и пропускают через него измеренный объем анализируемого газа не быстрее 3 л/мин По окончании пропускания газа добавляют 10 мл 1 М раствора H_2SO_4, 1—2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,01 н раствором тиосульфата до обесцвечивания синего раствора 1 мл 0,01 н раствора тиосульфата соответствует 0,240 мг озона

2 Газ пропускают через промывалку с 70 мл буферного раствора с pH 7—9,2, в котором растворено 1 г иодида калия KI и добавлено 10,00 мл стандартного 0,01 н раствора тиосульфата После пропускания газа добавляют 1—2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют избыток $Na_2S_2O_3$ 0,01 н раствором иода до появления синего окрашивания

3 Сточные воды иногда подвергают озонированию для окисления трудноокисляемых органических веществ

Для определения озона в сточной воде отбирают 800 мл воды в промывную склянку вместимостью 1 л и присоединяют промывалку к приемнику, в котором находится 400 мл раствора иодида калия KI (20 г/л не содержащего ни иодата, ни восстановителей) Через промывалку пропускают очищенный воздух или азот не менее 5 мин со скоростью 0,2—0,5 л/мин Этим озон отделяется от мешающих веществ (Fe^{3+}, NO_2^-, H_2O_2, MnO_2 и др)

Раствор из приемника переводят в стакан на 1 л, добавляют 20 мл 1 н раствора H_2SO_4, pH раствора должен стать ниже 2,0. Титруют выделившийся иод 0,005 н раствором тиосульфата натрия до исчезновения желтого окрашивания. Добавляют 4 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют далее до полного исчезновения синего окрашивания. Проводят холостой опыт с применяемыми растворами. 1 мл 0,005 н раствора тиосульфата натрия соответствует 0,120 мг озона.

КОБАЛЬТ

Кобальт осаждают из раствора антраниловой кислотой или 8-оксихинолином, затем осадок растворяют в 4 н HCl и определяют эквивалентное количество антраниловой кислоты или 8-оксихинолина бромид-броматным методом.

Определение Co^{2+} в растворе

Броматометрический метод

Ход анализа. 1. Раствор должен быть нейтральным или слабокислым. Доводят объем раствора до ~150 мл, нагревают его и добавляют при перемешивании раствор антраниловой кислоты в небольшом избытке (до слабо-желтого цвета раствора). После охлаждения осадок отфильтровывают через фильтр «красная лента» и промывают раствором антраниловой кислоты, разбавленным 1 : 20, затем несколько раз этанолом. Осадок антранилата кобальта $Co(NH_2C_6H_4COO)_2$ растворяют на фильтре горячей 4 н HCl, собирая раствор в коническую колбу для титрования. Добавляют из бюретки 0,1 н раствор бромид-бромата после добавления 2—3 мл 0,2 %-ного раствора индиго, до изменения цвета раствора от синего к желтому (избыток Br_2). Добавляют 2 г иодида калия KI и титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н раствора тиосульфата соответствует 7,367 мг кобальта.

Мешают кадмий, медь, марганец, никель, свинец и цинк, также осаждаемые антраниловой кислотой.

2. К нейтральному или слабокислому (уксуснокислому) раствору добавляют 10 %-ный раствор карбоната натрия до образования мути гидроксидов, которую растворяют добавкой по каплям концентрированной уксусной кислоты. Раствор нагревают до 60 °C и добавляют 2 %-ный этанольный раствор 8-оксихинолина до появления желтого окрашивания раствора (избыток 8-оксихинолина). Смесь нагревают до кипения и дают стоять в тепле, пока осадок скоагулирует и соберется на дно, приобретая красно-мясное окрашивание. Осадок отфильтровывают через фильтр «красная лента» и промывают сначала горячей водой, затем холодной. Осадок с фильтром переносят в стакан, в котором проводилось осаждение, и растворяют его в 2 н растворе HCl. Фильтр промывают 2 н HCl и выбрасывают. К раствору добавляют несколько капель 0,2 %-ного раствора метилового красного, затем титруют 0,1 н раствором бромид-бромата до перехода окраски из красной в желтую и добавляют еще избыток бромид-бромата 1—2 мл. Добавляют к раствору 1—2 г иодида калия KI и титруют выделившийся иод 0,1 н раствором тиосульфата натрия. После добавления 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала дотитровывают синий раствор до обесцвечивания.

Дихроматометрический метод

Определение основано на осаждении Co^{2+} в виде нитрокобальтита калия. Осадок отфильтровывают, промывают и растворяют в избытке 0,4 н. раствора дихромата калия, который оттитровывают обратно 0,1 н. раствором соли Мора.

Ход анализа. Растворяют пробу соли Co^{2+} в 20 мл воды. Прибавляют 5 мл концентрированной CH_3COOH, 10 мл 40 %-ного раствора нитрита натрия $NaNO_2$, 10 мл 10 %-ного раствора сульфата калия и после перемешивания оставляют на 12 ч. Осадок отделяют центрифугированием и сифоном сливают прозрачную жидкость. К остатку приливают 10 %-ный раствор сульфата калия и взмучивают осадок, центрифугируют и сливают сифоном прозрачную жидкость. Промывку повторяют еще 2—3 раза. К промытому осадку добавляют 20 мл 0,4 н. раствора дихромата калия, 10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и нагревают при 60 °С до тех пор, пока осадок полностью не растворится. Раствор переносят в стакан вместимостью 500 мл, добавляют 15 мл раствора кислот (150 мл концентрированной H_2SO_4 и 150 мл концентрированной H_3PO_4 в 700 мл воды), 2 капли 0,025 М раствора ферроина, разбавляют водой до 200 мл и титруют избыток дихромата 0,1 н. раствором соли Мора до перехода голубой окраски раствора в красную.

МАГНИЙ

Определение Mg^{2+} в растворе

Броматометрический метод

Для отделения Mg^{2+} от ионов щелочных металлов, а также от Ba^{2+} и Sr^{2+} проводят осаждение 8-оксихинолином в аммиачной среде. Осаждение может проводиться в щелочной среде (NaOH), содержащей винную кислоту, а также в ацетатной среде. Оксихинолят магния растворяют в 2 н. растворе HCl и определяют Mg^{2+} бромид-броматным методом.

Определение Mg^{2+} в аммиачном растворе. К раствору пробы Mg^{2+}, содержащему небольшое количество солей аммония, добавляют несколько миллилитров концентрированного аммиака. После нагревания до 60—70 °С добавляют 3 %-ный этанольный (или ацетоне) раствор 8-оксихинолина для осаждения Mg^{2+}. Смесь нагревают до кипения, при этом осадок коагулирует, а раствор над осадком должен приобрести желтое окрашивание от избытка осадителя. После отстаивания раствор декантируют на фильтр красная лента, затем отфильтровывают осадок и промывают его слабоаммиачной горячей водой.

После промывания осадок на фильтре растворяют в горячем 2 н. растворе HCl объемом до 150 мл. Добавляют 3—5 капель 0,2 %-ного раствора метилового красного и титруют 0,1 н. раствором бромид-бромата до перехода красной окраски раствора к желтой (избыток Br_2). После этого добавляют еще 2 мл избытка раствора бромид-бромата и сразу же 3 г иодида калия KI и титруют бурый раствор 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. После просветления раствора до соломенно-желтого окрашивания добавляют 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и дотитровывают синий раствор тиосульфатом до обесцвечивания. 1 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата соответствует 3,039 мг магния.

Мешают Al^{3+}, Fe^{3+}, Pb^{2+}, As (III и V), Ge (IV), Se (IV), Si (IV), PO_4^{3-}, которые предварительно необходимо отделить.

Уравнение реакции

$$Mg(C_9H_6ON)_2 + 2Br_2 = Mg^{2+} + 2C_9H_6NBr_2$$

Определение Mg^{2+} осаждением в щелочной среде Для отделения Mg^{2+} от Al^{3+}, Fe^{3+} и др к 100 мл анализируемого раствора добавляют 3 г виннокислого натрия и 20 мл 2 н раствора гидроксида натрия NaOH Осаждение Mg^{2+} проводят без подогревания добавлением 2 %-ного раствора 8-оксихинолина в ацетоне в незначительном избытке После этого смесь нагревают, дают осадку отстояться и отфильтровывают его Осадок промывают, растворяют в 2 н HCl и титруют бромид броматом, как описано выше

Определение малых количеств Mg^{2+} Отбирают 10,0 мл раствора пробы (10—15 мг Mg^{2+}), добавляют 10 мл 2 н раствора CH_3COOH, 10 мл 0 5 н раствора хлорида аммония, 30 мл 1,7 М раствора этаноламина, 20 мл воды и 80 мл ацетона Проводят осаждение Mg^{2+} добавлением 10 мл свежеприготовленного раствора 8-оксихинолина в ацетоне Смесь нагревают на водяной бане при 65—70 °С в течение 3 ч Осадок отфильтровывают от теплого раствора и промывают 1 %-ным раствором ацетата аммония Промытый осадок растворяют в 2 н HCl и определяют Mg^{2+} бромид броматным методом, как описано выше Этим методом отделяют Mg^{2+} от Na^+, K^+ и Ba^{2+}

Иодометрический метод

Ход анализа К анализируемому раствору Mg^{2+} добавляют 10 мл 1 %-ного раствора хлорида аммония, 20 мл 1 н раствора арсенита натрия и разбавляют водой до 100 мл Затем для осаждения Mg^{2+} вводят без подогревания по каплям аммиак (1 1) при энергичном размешивании стеклянной палочкой По окончании образования осадка добавляют концентрированный аммиак в объеме одной трети от объема анализируемого раствора Через 20—30 мин отфильтровывают осадок через фильтр синяя лента и промывают его 6—8 раз аммиаком (1 10) Осадок с фильтром переносят в коническую колбу, добавляют 25—30 мл H_2SO_4 (2 5), 20—25 мл бензола, 3 мл 2 н раствора иодида калия KI и сильно взбалтывают Добавляют 20—25 мл воды и титруют выделившийся иод 0,1 н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания слоя органического растворителя В конце титрования после добавления каждой капли раствора титранта содержимое колбы взбалтывают несколько секунд 1 мл 0 1 н раствора тиосульфата соответствует 1,216 мг магния

МАРГАНЕЦ

Определение Mn^{2+} в растворе

Персульфатно серебряный метод

Ион Mn^{2+} окисляют до иона перманганата MnO_4^- с помощью персульфата аммония $S_2O_8^{2-}$ в присутствии нитрата серебра $AgNO_3$ в качестве катализатора

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O = 2MnO_4^- + 10SO_4^{2-} + 16H^+$$

Образовавшийся перманганат ион MnO_4^- титруют затем раствором соли Мора или арсенита или арсенит нитрита натрия Для комплексования мешающего иона Fe^{3+} добавляют фосфорную кислоту Иногда окисление проводят висмутатом натрия

Ход анализа К 100 мл раствора, содержащим до 100 мг Mn^{2+}, добавляют H_2SO_4 (1 2) и концентрированную H_3PO_4 до 2 н. концентрации Добавляют 5 мл 0,1 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$ и 10 мл 10 %-ного раствора персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ Смесь кипятят до разрушения избытка персульфата аммония (прекращение образования мелких пузырьков) После охлаждения темно фиолетовый раствор титруют 0 1 н раствором соли Мора до обесцвечивания 1 мл 0 1 н раствора соли Мора соответствует 1 099 мг марганца Титр раствора соли Мора устанавливают по 0 1 н раствору перманганата калия или по стандартному образцу в условиях ведения анализа

Висмутатный метод

Ход анализа Раствор, содержащий до 50 мг Mn^{2+} в 100 мл делают 4 н по содержанию HNO_3 добавлением HNO_3 (1 1) Добавляют к раствору 1,3 г висмутата натрия $NaBiO_3$ и перемешивают смесь в течение 1 мин Добавляют равный объем воды и отфильтровывают остаток $NaBiO_3$ через стеклянный фильтрующий тигель № 4 промывают осадок 0 5 н раствором HNO_3 и фильтрат титруют 0 1 н раствором соли Мора Уравнение реакции

$$2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14H^+ = 2MnO_4^- + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O$$

Мешают Cl^- Co^{2+}, Cr^{3+}, F^-, NO_2^-, а также Ag^+, Sb^{3+} и PO_4^{3-} Титруется совместно Ce^{3+} и V (IV) Не мешают Mo (VI), Pb (II и IV), Pt (IV), Ti (IV), U (VI), W (VI) и $(NH_4)_2SO_4$

Определение марганца в стали

Арсенитный метод

Ход анализа Растворяют 1 000 г стали (содержащий 30—50 мг Mn) в 30 мл царской водки Если имеется нерастворимый остаток, раствор отфильтровывают Фильтр без промывки сушат, озоляют прокаливают в платиновом тигле и сплавляют остаток с карбонатом натрия Na_2CO_3 Если плав оказался зеленым, то это означает, что в нем имеется марганец В этом случае плав растворяют в разбавленной HCl (1 1) и присоединяют к основному фильтрату Добавляют к раствору 20 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают раствор до появления густых белых паров серной кислоты Остаток после охлаждения растворяют в воде переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют до метки водой

Отбирают 25 0 мл раствора в колбу для титрования добавляют 3—5 г двузамещенного фосфата натрия Na_2HPO_4 10 мл концентрированной H_3PO_4 10 мл 20 %-ного раствора персульфата аммония и 5 мл 0,1 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$ Смесь кипятят 2 мин, охлаждают, добавляют 25 мл 6 н раствора H_2SO_4 и несколько капель раствора катализатора — осмиевой кислоты (1 г тетраоксида осмия OsO_4 растворяют в 390 мл 0 1 н раствора H_2SO_4) Приливают из бюретки избыток 0 1 н раствора арсенита натрия, титруют избыток арсенита 0 1 н раствором перманганата калия до появления розового окрашивания

Можно провести титрование раствором арсенита непосредственно с индикатором *о*-фенантролином При обратном титровании перманганатом иногда применяют дифениламиносульфоновую кислоту в качестве индикатора для уточнения конца титрования

Арсенит нитритный метод

Ход анализа Растворяют 1 г стали в 30 мл смеси кислот (100 мл концентрированной H_2SO_4 125 мл концентрированной H_3PO_4 250 мл концентрированной HNO_3 и 525 мл воды) при нагревании После кипячения для удаления оксидов азота добавляют 50 мл холодной воды 5 мл 0 1 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$ и 10 мл 30 %-ного раствора персульфата аммония кипятят 30—45 с и тут же охлаждают под струей проточной воды Прибавляют 5 мл 0 2 н раствора хлорида натрия (для осаждения Ag^+) и 10 мл 12 н раствора H_2SO_4 Титруют 0 05 н раствором арсенит нитрита натрия ион MnO_4^- до обесцвечивания Титрование проводят при хорошем взбалтывании добавляя титрующий раствор не более 5—6 мл/мин После ослабления окраски до бледно розовой титрование замедляют до одной капли в 5 с Конец титрования определяют по полному обесцвечиванию раствора (раствор становится белым от суспензии хлорида серебра) 1 мл 0 05 н раствора арсенит нитрита соответствует 0 5495 мг марганца (или 0 7094 мг MnO)

Определение марганца в черных металлах

Без отделения хрома

Ход анализа Растворяют 0 2—1 0 г чугуна или стали (при содержании от 2 до 0,5 % марганца) в 30 мл смеси кислот (90 мл концентрированной H_2SO_4 260 мл концентрированной HNO_3, 100 мл концентрированной H_3PO_4 и 550 мл воды) и кипятят до удаления оксидов азота Остаток графита отфильтровывают через фильтр красная лента после разбавления раствора Фильтр с остатком промывают 6—8 раз горячей водой и выбрасывают Фильтрат (или раствор) разбавляют до 150 мл, нагревают до кипения, добавляют 10 мл 0 25 %-ного раствора нитрата серебра $AgNO_3$, 20 мл 15 %-ного раствора персульфата аммония и кипятят 1 мин После охлаждения быстро титруют 0 1 н раствором арсенита натрия до перехода малиновой окраски в зеленую 1 мл 0 1 н раствора арсенита соответствует 1,099 мг марганца

С отделением хрома

Ход анализа Растворяют 0 25—2,0 г чугуна или стали (при содержании от 2 до 0 5 % Mn) в 40 мл H_2SO_4 (1 4) Добавляют по каплям концентрированную HNO_3 и кипятят до полного разложения карбидов Если остаются нерастворимые карбиды, раствор выпаривают до появления густых белых паров серной кислоты После охлаждения остаток растворяют в воде (можно при нагревании), переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл, нейтрализуют концентрированным аммиаком до появления красно бурой мути К раствору добавляют небольшими порциями суспензию оксида цинка ZnO до появления на дне колбы небольшого белого осадка — избытка оксида цинка Колбу охлаждают, разбавляют до метки, перемешивают и дают отстояться В осадке отделяется хром, железо вольфрам и др

Фильтруют часть раствора через сухой фильтр в сухую (или сполоснутую первой порцией фильтрата) мерную колбу вместимостью 100 мл наполняя ее фильтратом до метки Раствор переводят в коническую колбу, добавляют 30 мл смеси кислот, 10 мл 0 25 %-ного раствора нитрата серебра и далее ведут определение как описано выше (см определение без отделения хрома)

Титрование 0,05 н. раствором арсенит-нитрита

Ход анализа. Растворение навески чугуна или стали и окисление Mn^{2+} до MnO_4^- проводят как описано выше. Затем добавляют 2 мл 5 %-ного раствора хлорида натрия и титруют 0,05 н. раствором арсенит-нитрита до исчезновения розовой окраски. 1 мл 0,05 н. раствора арсенит-нитрита соответствует 0,5495 мг марганца.

Висмутатный метод

Ход анализа. Растворяют 0,2—1,0 г чугуна или стали (при содержании Mn от 2 до 0,5 %) в 40 мл HNO_3 (1 : 3) и кипятят до удаления оксидов азота. К горячему раствору малыми порциями добавляют 0,5 г сухого висмутата натрия $NaBiO_3$. Образуется устойчивый осадок диоксида марганца, что указывает на полноту окисления органических веществ. Если при кипячении осадок растворяется, то добавляют еще немного висмутата натрия. Продолжая нагревание, по каплям из пипетки добавляют 5 %-ный раствор нитрита натрия $NaNO_2$ до полного растворения осадка диоксида марганца. Прозрачный раствор кипятят 15—20 мин до удаления оксидов азота.

После охлаждения прибавляют к раствору 1—2 г висмутата натрия и энергично взбалтывают в течение 1 мин. Добавляют 50 мл HNO_3 (3 : 97) и снова перемешивают 2 мин. При высоком содержании Mn раствор разбавляют до 250 мл, соблюдая кислотность раствора (1,6—3,2 н. HNO_3 или H_2SO_4). Через 5—10 мин раствор фильтруют через тампон стеклянной ваты или прокаленного асбеста, предварительно промытого 5—6 раз HNO_3 (3 : 97). Колбу, воронку и вату (или асбест) промывают HNO_3 (3 : 97) до получения совершенно бесцветной стекающей жидкости. Отфильтрованный раствор титруют 0,05 н. раствором арсенита натрия до полного исчезновения розовой окраски.

Можно закончить определение добавлением точно отмеренного избытка 0,05 н. раствора соли Мора, избыток которой затем оттитровывают 0,05 н. раствором перманганата калия.

Определение марганца в жаропрочных сплавах

Персульфатно-серебряный метод

Ход анализа. Растворяют 1,000 г сплава в стакане вместимостью 400 мл в 20—25 мл смеси кислот концентрированной HCl и HNO_3 (3 : 1) при нагревании. К раствору добавляют 20 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до появления густых белых паров серной кислоты. После охлаждения обмывают стенки стакана водой и снова выпаривают до паров H_2SO_4. Остаток после охлаждения растворяют в воде при нагревании, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл, нейтрализуют раствор концентрированным аммиаком до появления красно-бурой мути и далее ведут отделение мешающих элементов с помощью оксида цинка, как описано выше, и заканчивают определение как в чугунах и сталях.

Определение марганца в алюминиевых сплавах

Арсенит-нитритный метод (Si > 1 %)

Ход анализа. Растворяют 0,5—1,0 г сплава в 40—45 мл смеси кислот [к 600 мл H_2SO_4 (1 : 5) добавляют 250 мл концентрированной HNO_3 в

125 мл концентрированной H_3PO_4], добавляют по каплям концентрированную фтористоводородную кислоту и концентрированную HNO_3 до полной прозрачности раствора. После полного растворения навески добавляют горячей воды до 100—120 мл, 10 мл 0,01 н. раствора нитрата серебра и 25—30 мл 25 %-ного раствора персульфата аммония. Кипятят смесь 1 мин.

После прекращения нагревания дают постоять раствору до прекращения разложения персульфата аммония (прекращения выделения мелких пузырьков), затем охлаждают раствор под проточной водой. Добавляют к раствору 10 мл H_2SO_4 (1 : 2), 10 мл 1 %-ного раствора хлорида натрия и титруют розовый раствор 0,05 н. раствором арсенит-нитрита натрия до полного обесцвечивания раствора. 1 мл 0,05 н. раствора арсенит-нитрита соответствует 0,5495 мг марганца.

Разложение навески может быть проведено в 30 мл смеси кислот (500 мл концентрированной H_3PO_4, 400 мл концентрированной HNO_3 и 100 мл концентрированной H_2SO_4). Далее ведут определение описанным выше способом. Можно также растворить навеску сплава с высоким содержанием кремния в 30—35 мл 30 %-ного раствора гидроксида натрия. Раствор разбавляют водой, нейтрализуют его азотно-сернокислотной смесью, затем добавляют 20—25 мл избытка этой смеси и далее ведут определение, как описано выше.

Определение марганца в магниевых сплавах

Арсенит-нитритный метод

Ход анализа. Растворяют 1,000 г сплава (при содержании ~0,5 % Mn) в конической колбе вместимостью 250 мл в 10 мл воды с добавлением 30 мл смеси кислот [600 мл H_2SO_4 (1 : 5), 250 мл концентрированной HNO_3 и 125 мл концентрированной H_3PO_4]. Смесь кислот добавляют небольшими порциями. После прекращения бурной реакции смывают осадок со стенок колбы небольшим объемом воды и нагревают до полного растворения сплава. К охлажденному прозрачному раствору добавляют 50 мл холодной воды, обмывая ею стенки колбы, добавляют 2 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$, 15 мл 25 %-ного раствора персульфата аммония и кипятят 1—2 мин. Прекратив нагревание, колбу с раствором взбалтывают, охлаждают под проточной водой, добавляют 5 мл 1,2 %-ного раствора хлорида натрия и титруют 0,05 н. раствором арсенит-нитрита натрия до полного исчезновения розового окрашивания иона MnO_4^-.

Определение диоксида марганца в марганцевой руде

Ход анализа. 1. В коническую колбу вместимостью 250 мл помещают 0,5—1,0 г марганцевой руды или концентрата. Добавляют в колбу 0,5 г фторида натрия и из бюретки 50,0 мл 0,1 н. раствора соли Мора. Колбу закрывают пробкой с двумя стеклянными трубками для пропускания углекислого газа. Смесь в колбе перемешивают пропусканием CO_2. Нагревают колбу до полного растворения навески. После этого колбу охлаждают, не прекращая пропускание CO_2. Добавляют 20 мл H_3PO_4 (1 : 1), 0,5 мл 1 %-ного раствора дифениламиносульфоната натрия, разбавляют раствор до 150 мл и оттитровывают избыток раствора соли Мора 0,1 н. раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ до появления устойчивого сине-фиолетового окрашивания. Между 0,1 н. раствором соли

Мора и дихромата устанавливают соотношение путем титрования в тех же условиях 1 мл 0,1 н раствора соли Мора соответствует 4,347 мг MnO_2

2 Помещают 0,5 г воздушносухой пробы марганцевой руды или концентрата в сухую коническую колбу вместимостью 250 мл, в которой находится 1,000 г щавелевокислого натрия $Na_2C_2O_4$ Добавляют 0,5 г фторида натрия и приливают 100 мл горячего раствора H_2SO_4 (1 7) Содержимое колбы перемешивают до равномерного распределения навески накрывают часовым стеклом и нагревают при 70—75 °С, пока не исчезнут тяжелые темные частицы По мере испарения к раствору добавляют горячую воду

После разложения навески горячий раствор титруют 0,1 н раствором перманганата калия $KMnO_4$ до появления устойчивого малинового окрашивания

Параллельно с пробой в тех же условиях титруют 0,1 н раствором $KMnO_4$ 1,000 г щавелевокислого натрия

Определение перманганата MnO_4^-

Иодометрический метод

Ход анализа К раствору перманганата добавляют 10 мл 2 н раствора HCl или H_2SO_4 и 3 г иодида калия, растворенные в 10 мл воды Титруют выделившийся иод 0,1 н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания добавляя в конце титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала

Уравнение реакции

$$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O$$

Методику применяют для стандартизации раствора тиосульфата 1 мл 0,1 н раствора соответствует 2,379 мг MnO_4^-

МЕДЬ

Медь определяют иодометрически, иодатометрически иногда определяют хроматометрически, цериметрически, меркурометрически или перманганатометрически

Определение Cu^{2+} в растворе

Иодометрический метод

Ход анализа 1 К анализируемому раствору Cu^{2+} добавляют 3—5 мл 4 н раствора H_2SO_4 и 1,5—2 г иодида калия KI Оставляют стоять 5 мин в темноте под часовым стеклом Разбавляют до 100 мл и титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 2—4 мл 0,5 %-ного раствора крахмала 1 мл 0,1 н раствора тиосульфата натрия соответствует 6,354 мг меди

Уравнение реакции

$$2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI + I_2$$

Определению меди мешают Fe^{3+} и As (V), они должны отсутствовать Ионы Cu^{2+} может быть в растворе до 400 мг, иодида калия можно добавлять до 5 г (для сдвига равновесия реакции)

2. К нейтральному анализируемому раствору соли Cu^{2+} добавляют 3—5 мл 4 н. раствора H_2SO_4 и 1,5—2 г иодида калия KI, разбавляют до 100 мл и немедленно титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата до обесцвечивания. В конце титрования добавляют 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

3. К слабокислому или нейтральному раствору, содержащему 2—200 мг Cu^{2+}, добавляют 10—20 мл насыщенного раствора бромида натрия NaBr. Титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, постепенно замедляя титрование. В конце титрования добавляют немного (~0,1 г) иодида калия KI и 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала, титруют до обесцвечивания.

При добавлении бромида натрия образуются комплексные ионы $[CuBr_4]^{2-}$, которые непосредственно титруются раствором тиосульфата по уравнению

$$2[CuBr_4]^{2-} + 2S_2O_3^{2-} = 2[CuBr_4]^{3-} + S_4O_6^{2-}$$

Меркурометрический метод

Ход анализа. К анализируемому раствору соли Cu^{2+} добавляют избыток 0,1 н. раствора соли Мора и по 10 мл 40 %-ного раствора роданида аммония на каждые 20 мл 0,1 М раствора $CuSO_4$. Добавляют HNO_3 (1 : 1) до концентрации 0,5 н. (но не выше 2,5 н.) и доводят объем до 100 мл. Титруют окисленное железо (Fe^{3+}) 0,1 н. раствором нитрата ртути $Hg_2(NO_3)_2$ до перехода кроваво-красной окраски раствора в оранжевую. Далее титруют замедленно (с интервалом 15 с) до полного обесцвечивания раствора.

Цериметрический метод

Ход анализа. Раствор пробы, 2 н. по HCl, пропускают через серебряный редуктор для восстановления Cu^{2+} до Cu^{+}. Раствор из редуктора собирают в колбу, содержащую 50 мл 0,5 М железо-аммонийных квасцов в 0,5 М растворе H_2SO_4.

При этом Cu^{+} восстанавливает эквивалентное количество ионов Fe^{3+} до Fe^{2+}. К раствору добавляют 1—2 капли 0,025 М раствора индикатора ферроина и титруют Fe^{2+} 0,1 н. раствором сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ до перехода окраски раствора из оранжевой в бледно-зеленую.

Мешают Fe (II), U (IV), Mo (IV), не мешают As (III и V), Zn (II), Sn (IV) и Cd (II).

Определение Cu^{+} в хлориде меди (I)

Цериметрический метод

Ход анализа. Готовят раствор 10 г железо-аммонийных квасцов в 100 мл 3 М раствора H_2SO_4. В сухую коническую колбу помещают 0,3 г хлорида меди (I) и добавляют 25 мл приготовленного раствора соли Fe^{3+}. Перемешивают до полного растворения навески, добавляют 1—2 капли раствора индикатора ферроина и титруют 0,1 н. раствором сульфата церия (IV), как описано выше. 1 мл 0,1 н. раствора $Ce(SO_4)_2$ соответствует 6,354 мг меди (I).

Анализ смеси CuO, Cu_2O и Cu

Цериметрический метод

Ход анализа. Сначала извлекают Cu_2O обработкой 100 мл экстрагирующего раствора. Раствор готовится растворением 40 г свежего препа-

рата $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 40 мл концентрированной HCl и разбавлением до 1 л этанолом. При обработке смеси CuO, Cu_2O и Cu этим раствором часть Cu_2O может перейти в раствор, но затем она восстанавливается хлоридом олова, металлическая медь не растворяется. Обработку раствором проводят при температуре, близкой к нулю, поддерживая ее при помощи сухого льда. Остаток CuO и Cu отфильтровывают и промывают этанолом. В фильтрате титруют Cu^+ 0,1 н. раствором сульфата церия $Ce(SO_4)_2$. 1 мл которого соответствует 7,151 мг оксида меди (I) Cu_2O.

Остаток, содержащий CuO и Cu, с фильтра смывают в стакан, в котором проводилась первичная обработка, и растворяют в 25 мл раствора $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при нагревании (растворяют 75 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в смеси 150 мл концентрированной HCl и 400 мл воды). При растворении металлической меди образуются ионы Fe^{2+}, которые и титруют 0,1 н. раствором сульфата церия $Ce(SO_4)_2$, предварительно добавив 50 мл воды и 3 капли 0,025 М раствора индикатора ферроина. Переход окраски из оранжевой в бледно-зеленую.

В отдельной навеске определяют сумму Cu и Cu_2O после обработки навески 10 мл раствора ($FeCl_3$+HCl) в течение 15 мин при пропускании CO_2. Титрование проводят, как описано выше (ион Fe^{2+} с ферроином).

Для определения содержания CuO проводят суммарное определение Cu, Cu_2O и CuO (электролитически или другим методом) и вычисляют содержание CuO по разности.

Иодатометрический метод определения Cu^{2+} в растворе

Ход анализа. Отбирают в стакан 25 мл раствора, содержащего 20—30 мг Cu^{2+}. Добавляют несколько капель 1 н. раствора H_2SO_4 и 10—15 мл свежеприготовленного насыщенного раствора сернистой кислоты (для восстановления Cu^{2+} до Cu^+). Нагревают раствор до кипения и медленно при размешивании из бюретки добавляют 10 %-ный раствор роданида аммония [для осаждения Cu^+ в виде $Cu_2(SCN)_2$]. Добавляют 5—10 мл, пока дальнейшее прибавление не перестанет вызывать изменение окраски раствора, затем добавляют избыток раствора роданида 3—4 мл и дают стоять 15 мин для созревания осадка.

Осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента», промывают осадок 1 %-ным раствором сульфата аммония до удаления роданид-иона. Фильтр с осадком переносят в колбу для титрования с притертой пробкой, добавляют 30 мл концентрированной HCl, 20 мл воды, 5 мл хлороформа и титруют 0,1 н. раствором иодата калия KIO_3 до исчезновения цвета иода в слое хлороформа. 1 мл 0,1 н. раствора KIO_3 соответствует 1,059 мг меди.

Уравнение реакции:

$$2Cu_2(SCN)_2 + 7IO_3^- + 14HCl = 4Cu^{2+} + 4SO_4^{2-} + 7ICl_2 +$$
$$+ 4HCN + 5H_2O$$

Осаждение $Cu_2(SCN)_2$ из кислого раствора с добавлением тартрат-иона позволяет отделить Cu^{2+} от As (III и V), Bi^{3+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Sb(III), Sn (II и IV) и др.

Определение меди в рудах

Иодометрический метод

Ход анализа. 1. Навеску тонко измельченной руды (например, халькопирита) помещают в стакан вместимостью 200 мл, добавляют 20 мл

концентрированной HNO_3 и нагревают до полного перехода всей меди в раствор. Затем раствор выпаривают до объема 5 мл, добавляют 25 мл воды и кипятят до растворения всех растворимых солей и удаления оксидов азота. Остаток отфильтровывают через небольшой фильтр, собирая фильтрат в коническую колбу вместимостью 250 мл, и отмывают его от ионов Cu^{2+} 1 %-ным раствором HNO_3. Если остаток мал, имеет светлую окраску и легко подвижен (плавает по дну), то фильтрование можно опустить.

Фильтрат выпаривают до объема ~25 мл и после охлаждения добавляют по каплям аммиак (1 : 1) до полного осаждения железа (слабого запаха). Добавляют 2 г бифторида аммония NH_4HF_2 и взбалтывают до растворения осадка гидроксида железа $Fe(OH)_3$. Добавляют 3 г иодида калия и сразу же титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования 1—2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 6,354 мг меди.

Метод применяют к сульфидным рудам. Мешает сурьма, но мышьяк и железо не мешают.

2. Помещают 0,25—1,0 г медной руды в стакан и добавляют 20 мл смеси кислот [смешаны равные объемы концентрированной HCl, HNO_3, H_2SO_4 (1 : 1) и воды]. Накрывают стакан часовым стеклом и кипятят смесь (при 300 °С) до появления паров H_2SO_4. Нагревание с выделением паров продолжают еще 10 мин или более до полного разложения пробы. После охлаждения раствор разбавляют водой до 35 мл, кипятят 5 мин, охлаждают, добавляют 2 г фторида натрия или фторида аммония (для комплексования железа), снова охлаждают, добавляют 25 мл раствора, содержащего 7,5 г иодида калия и 6,25 г безводного ацетата натрия. Титруют 0,1 н. раствором тиосульфата до обесцвечивания, добавляя 1—2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

Определение меди в алюминиевых сплавах

Иодометрический метод

Ход анализа. Растворяют 1—2 г сплава в 25—50 мл 25 %-ного раствора гидроксида натрия в конической колбе вместимостью 250 мл сначала на холоду, затем при нагревании. После прекращения выделения пузырьков (растворения сплава), приливают воды до 200 мл, перемешивают и дают отстояться нерастворившемуся остатку. Затем остаток (Cu) отфильтровывают, промывают 5—6 раз горячей водой и растворяют на фильтре в 20 мл горячей HNO_3 (1 : 1), собирая раствор и промывные воды в колбу, в которой производилось растворение.

Раствор кипятят до полного удаления оксидов азота, затем добавляют аммиак (1 : 1) до образования синего аммиачного комплекса меди и кипятят до удаления избытка аммиака (до просветления раствора). Добавляют к полученному раствору 10 мл уксусной кислоты (1 : 1) и 1 г фторида калия (или аммония) и кипятят 2—3 мин. К раствору объемом ~50 мл после охлаждения добавляют 15—20 мл 10 %-ного раствора иодида калия, закрывают колбу пробкой, перемешивают и через 2—3 мин титруют 0,05 н. раствором тиосульфата, добавляя в конце титрования 1—2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

Метод применим при содержании меди в сплаве от 0,2 % и выше; метод по точности не уступает электролитическому.

Определение меди в электролитах

Иодометрически в сернокислом электролите

Ход анализа 1 Отбирают 2 00 мл электролита в колбу для титрования вместимостью 200 мл добавляют воды до 100 мл 2—3 мл концентрированной H_2SO_4 и 3 г иодида калия Титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 1—2 мл 0 5 %-ного раствора крахмала 1 мл 0 1 н раствора тиосульфата соответствует 6 354 мг меди

2 Отбирают 1—2 мл электролита в колбу для титрования вместимостью 200 мл добавляют 3 мл раствора Брунса и быстро титруют 0 1 н раствором тиосульфата до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 1—2 мл 0 5 %-ного раствора крахмала 1 мл 0,1 н раствора тиосульфата соответствует 6 354 мг меди Раствор Брунса готовят растворением 130 г роданида калия KSCN и 20 г иодида калия KI в 1 л воды Уравнения протекающих реакций

$$2CuSO_4 + 4KI = \downarrow Cu_2I_2 + I_2 + 2K_2SO_4,$$

$$Cu_2I_2 + 2KSCN = \downarrow Cu_2(SCN)_2 + 2KI$$

Перманганатометрически в цианистом или латунном электролите

Ход анализа Отбирают 20 0 мл электролита в колбу для титрования вместимостью 250 мл Добавляют 2 мл 40 %-ного раствора формалина (для связывания свободной синильной кислоты) и 20 мл 10 %-ного раствора H_2SO_4 Выпадает белый осадок цианистой меди CuCN Раствор перемешивают и декантируют через фильтр, не перенося осадок на фильтр Осадок промывают в колбе декантацией 3—4 раза водой Часть осадка, попавшую на фильтр развернув фильтр, смывают в ту же колбу, где велось осаждение Добавляют 25 мл раствора железо аммонийных квасцов (100 г квасцов растворены в воде с добавлением 20 мл концентрированной H_2SO_4 и разбавлены до 1 л) и кипятят до полного растворения осадка цианита меди После охлаждения добавляют 150 мл воды 1—2 мл концентрированной H_3PO_4 и титруют образовавшийся ион железа (II) 0 1 н раствором перманганата калия $KMnO_4$ Ион железа (II) образуется в количестве эквивалентном количеству меди 1 мл 0 1 н раствора $KMnO_4$ соответствует 6 354 мг меди

Уравнение реакции взаимодействия квасцов с осадком цианида меди

$$2CuCN + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2FeSO_4 + 2CuSO_4 + 2HCN$$

МОЛИБДЕН

Определение молибдат-иона MoO_4^{2-} в растворе

Перманганатометрический метод

Восстановление в редукторе с амальгамированным цинком К кислому раствору пробы, содержащему 1—2 н H_2SO_4, добавляют по каплям 0 1 н раствор перманганата калия до слабо розовой окраски (для окисления восстановителей) Раствор пропускают через редуктор Джонса с амальгамированным цинком Элюат собирают в колбу содержащую 30 мл 10 %-ного раствора сульфата железа (III) с 4 мл концентрированной H_3PO_4 Титруют 0 1 н раствором перманганата калия до слабо розового окрашивания

В редукторе молибдат MoO_4^{2-} восстанавливается до Mo^{3+}

$$2MoO_4^{2-} + 3Zn + 16H^+ = 2Mo^{3+} + 3Zn^{2+} + 8H_2O$$

В колбе ионы Mo^{3+} восстанавливают Fe^{3+} до Fe^{2+}

$$Mo^{3+} + 3Fe^{3+} + 4H_2O = MoO_4^{2-} + 3Fe^{2+} + 8H^+$$

Перманганатом титруют эквивалентное количество ионов железа (II) 1 мл 0 1 н раствора $KMnO_4$ соответствует 3,198 мг молибдена Мешают As (III и V), Cr (III), Ta (V), Nb (V), Sb (III и V), Ti (IV), U (VI), V (V), W (VI), NO_3^- и органические вещества

Цериметрический метод

Восстановление на серебряном редукторе К анализируемому раствору пробы, объемом ~50 мл, приблизительно 0,1 М по содержанию молибдена, добавляют 10 мл концентрированной HCl (до 2 М концентрации HCl) и 3 мл концентрированной H_3PO_4 Нагревают раствор до 60—80 °С и пропускают через редуктор Джонса, заправленный серебром Редуктор предварительно промывают 2 М раствором HCl со скоростью 10 мл/мин Элюат собирают в стакан вместимостью 400 мл, колонку промывают 150 мл 2 н раствора HCl Первые порции промывного раствора также пропускают нагретыми до 60—80 °С и замедленно, последующие 100 мл пропускают побыстрее После охлаждения добавляют каплю 0 025 М раствора индикатора ферроина и титруют 0 1 н раствором сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ до перехода красного окрашивания в бледно голубое

При титровании может образоваться осадок фосфата церия (IV), который довольно медленно растворяется при перемешивании, поэтому последние 0 3—0 5 мл добавляют медленно, по каплям Параллельно проводят холостой опыт со всеми применяемыми реактивами (влияние железа, присутствующего в кислотах) 1 мл 0,1 н раствора $Ce(SO_4)_2$ соответствует 9 594 мг Mo

Молибден (VI) в серебряном редукторе восстанавливается до Mo (V) который и титруется сульфатом церия до Mo (VI) В редукторе не восстанавливаются Cr (III), ReO_4^- и Ti (IV) Частично восстанавливается V (V) до V (III)

Восстановление ртутью Отбирают в склянку или колбу 25 мл металлической ртути вводят в колбу пипеткой анализируемый раствор молибдата, содержащего 0 2—0 4 г MoO_4^{2-}, и добавляют концентрированную HCl до 3 н концентрации HCl в растворе Сильно взбалтывают смесь (вручную или механически) в течение 5 мин Раствор декантируют через фильтр в стакан вместимостью 600 мл, ртуть и осадок хлорида ртути (I) промывают 5 раз порциями по 20 мл HCl (1 5), каждый раз сильно взбалтывают несколько секунд и декантируют жидкость через тот же фильтр Редуктор (стакан) со ртутью сохраняют для последующих определений

К фильтрату добавляют 20 мл H_2SO_4 (1 1) и HCl (1 1) до объема 300 мл (2—3,5 н HCl) Добавляют 2 капли 0 025 М раствора индикатора ферроина и титруют 0 1 н раствором сульфата церия до перехода красной окраски в бледно голубую

Молибден Mo (VI) восстанавливается ртутью до Mo (V) 1 мл 0,1 н раствора Ce $(SO_4)_2$ соответствует 9 594 мг молибдена

МЫШЬЯК

Мышьяк определяют броматометрически иодометрически перманганатометрически и цериметрически

Определение арсенита

Броматометрический метод

Ход анализа Сернокислый раствор пробы или сухое вещество, растертое в фарфоровой чашке с 10 мл воды, переводят в дистилляционную колбу аппарата для перегонки (рис 10) Добавляют туда же 1 г гидразин сульфата растворенный в небольшом объеме воды Колбу присоединяют к шлифу холодильника Приемником служит большая колба содержащая 70 мл воды Конец отводной трубки холодильника должен быть погружен в воду В воронку с краном наливают 50 мл концентрированной HCl с 1 г бромида калия KBr (в качестве восстановителя) и спускают в дистилляционную колбу Отгоняют при нагревании из дистилляционной колбы хлорид мышьяка $AsCl_3$ при пропускании CO_2 из аппарата Киппа со скоростью 2—3 пузырька в секунду Добавляют в колбу еще 50 мл кислоты из воронки и снова отгоняют 30 мл дистиллята при этом отгоняют из раствора весь $AsCl_3$

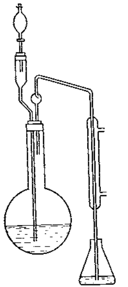


Рис 10 Аппарат для дистилляции мышьяка

Для испытания на полноту отгонки отъединяют колбу приемник присоединяют другую колбу и отгоняют в нее 30 мл HCl Затем добавляют к отгону 2 капли раствора индикатора метилового оранжевого При добавлении 1 капли 0 1 н раствора бромата калия $KBrO_3$ раствор должен обесцветиться

К основному дистилляту добавляют две капли раствора метилового оранжевого и титруют 0 1 н раствором $KBrO_3$ Избыток бромата (одна капля) разрушает краситель В конце титрования добавляют еще одну каплю раствора индикатора 1 мл 0,1 н раствора $KBrO_3$ соответствует 3 746 мг мышьяка или 4,946 мг As_2O_3

Уравнение реакции

$$3AsCl_3 + KBrO_3 + 6HCl = KBr + 3AsCl_5 + 3H_2O$$

Иодометрический метод

Ход анализа В мерной колбе вместимостью 100 мл растворяют 1,0 г исследуемого вещества (As_2O_3) вместе с 1 г карбоната калия K_2CO_3 в небольшом объеме воды при нагревании Нейтрализуют раствор добавлением H_2SO_4 (1 1) до слабо кислой реакции по лакмусовой бумажке и разбавляют до метки Отбирают 10 0 мл приготовленного раствора в колбу для титрования разбавляют до 150 мл, добавляют 2 г бикарбоната натрия $NaHCO_3$ и титруют 0 1 н раствора иода до появления синего окрашивания, добавляя в конце титрования 1—2 мл 0 5 %-ного раствора крахмала 1 мл 0,1 н раствора иода соответствует 3,746 мг мышьяка или 4 946 мг As_2O_3 Уравнение реакции

$$AsO_3^{3-} + I_2 + 2HCO_3^- = AsO_4^{3-} + 2I^- + 2CO_2 + H_2O$$

От мешающих элементов мышьяк отделяют осаждением сероводородом или отгонкой в виде $AsCl_3$ Восстановители не мешают (сероводород, сурьма)

Бромометрический метод

Ход анализа Растворяют навеску ($\sim$0,1 г) As_2O_3 в 10 мл 1 н раствора гидроксида натрия и нейтрализуют раствор 15 мл 1 н раствора HCl Разбавляют до $\sim$150 мл и титруют 0 1 н раствором брома Br_2 до обесцвечивания, после добавления 1 мл 0,1 %-ного раствора индикатора хинолинового желтого 1 мл 0,1 н раствора брома Br_2 соответствует 3,746 мг мышьяка или 4 946 мг As_2O_3 Уравнение реакции

$$As_2O_3 + 2Br_2 + 2H_2O = As_2O_5 + 4HBr$$

Цериметрический метод

Ход анализа Растворяют $\sim$120 мг As_2O_3 в 15 мл воды с 0,5 г гидроксида натрия или отбирают соответствующий объем раствора арсенита Добавляют к раствору 10 мл концентрированной HCl и 5 мл раствора монохлорида иода ICl Разбавляют раствор до 100 мл добавляют одну каплю раствора индикатора *о*-фенантролина и титруют 0 1 н раствором сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ до перехода красно коричневой окраски раствора в бледно голубую Титрование в конце ведут замедленно, наблюдая восстановление красно коричневой окраски Нагревают раствор до 50 °C и титруют далее до получения устойчивого в течение 1 мин бледно голубого окрашивания 1 мл 0 1 н раствора $Ce(SO_4)_2$ соответствует 3 746 мг As или 4 946 мг As_2O_3

Перманганатометрический метод

Ход анализа К анализируемому раствору добавляют концентрированную HCl до концентрации HCl 1 н Добавляют одну каплю 0 002 М раствора иодата калия KIO_3 (в качестве катализатора) Титруют арсенит 0 1 н раствором перманганата калия до устойчивой слабо розовой окраски При малых концентрациях арсенита в конце титрования добавляют 1—2 капли раствора индикатора ферроина и титруют до появления розового окрашивания 1 мл 0 1 н раствора $KMnO_4$ соответствует 3,746 мг мышьяка или 4 946 мг As_2O_3 Уравнение реакции

$$5AsO_3^{3-} + MnO_4^- + H_2O = 5AsO_4^{3-} + Mn^{2+} + 2H^+$$

Определение арсената

Иодометрический метод

Ход анализа 1 Отбирают 10 0 мл 0,2 н раствора арсената в колбу с притертой пробкой Добавляют 20 мл 25 %-ного раствора HCl и на кончике шпателя бикарбоната натрия $NaHCO_3$ (для вытеснения воздуха из раствора и колбы) Затем добавляют 1 г иодида калия KI закрывают колбу пробкой, перемешивают и дают постоять не менее 5 мин Титруют выделившийся иод 0,1 н раствором тиосульфата до обесцвечивания при сильном взбалтывании добавляя в конце титрования 2—3 мл 0 5 %-ного раствора крахмала Уравнение реакции

$$2H_3AsO_4 + 4H^+ + 6I^- = 2H_3AsO_3 + 3I_2 + 2H_2O$$

2 Навеску арсената (эквивалентную $\sim$50 мл 0,1 н раствора иода) растворяют в 30 мл воды добавляют концентрированную HCl до 1 н концентрации HCl, нагревают на кипящей водяной бане 5 мин Добавляют иодид калия до 25 %-ной концентрации и продолжают нагрева

ние еще 10 мин Раствор охлаждают и выделившийся иод титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия, добавляя 1- 2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала

Восстановленный (трехвалентный) мышьяк можно еще раз оттитровать 0,1 н раствором иода Для этого к оттитрованному раствору добавляют в избытке бикарбонат натрия $NaHCO_3$ и титруют арсенит 0,1 н раствором иода до получения устойчивого синего окрашивания

3 Отбирают 10,0 мл анализируемого раствора в колбу для титрования вместимостью 200 мл, добавляют 10—12 мл H_2SO_4 (1 1) или концентрированной HCl, добавляют равный объем хлороформа или бензола 3 мл 2 н раствора иодида калия KI и сильно взбалтывают несколько секунд Разбавляют смесь равным объемом воды и титруют 0,1 н раствором тиосульфата до обесцвечивания слоя органического растворителя Под конец титрование замедляют, производя взбалтывание между каплями в течение нескольких секунд

При определении микроколичеств As (V) предварительно удаляют воздух углекислым газом, который пропускают из аппарата Киппа в течение 1 мин над поверхностью раствора перед введением иодида калия

Определение мышьяка в свинцовых сплавах

Броматометрический метод

Ход анализа Помещают 50 г стружки в коническую колбу вместимостью 500 мл, приливают 150 мл воды, 50 мл концентрированной HNO_3 и осторожно нагревают до растворения пробы Добавляют к раствору воды до 300 мл и нагревают до кипения для удаления бурых оксидов азота Добавляют 10 мл 2 %-ного раствора перманганата калия $KMnO_4$ для окисления As (III), Sb (III) и Sn(II) Приливают 20 мл 10 %-ного раствора нитрата марганца $Mn(NO_3)_2$ и слабо кипятят 2 мин [для осаждения $MnO(OH)_2$ и соосаждения с ним мышьяка и олова] Не следует добавлять нитрат марганца ранее введения в раствор $KMnO_4$ Горячий раствор фильтруют через фильтр красная лента и промывают осадок горячей водой для удаления нитрата свинца Фильтрат сохраняют Фильтр с осадком помещают в колбу, в которой происходило осаждение, добавляют 15 мл концентрированной H_2SO_4, 35 мл концентрированной HNO_3 и слабо кипятят до разрушения фильтра

Прибавляют к сохраненному фильтрату 35 г сульфата аммония, растворенные в 100 мл воды Отфильтровывают осадок сульфата свинца $PbSO_4$ через воронку Бюхнера с отсасыванием на фильтр синяя лента Если фильтрат мутный его фильтруют еще раз через тот же фильтр Осадок промывают 1—2 раза водой и выбрасывают Фильтрат нейтрализуют концентрированным аммиаком до появления синего окрашивания лакмуса (или иона $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ — если в сплаве имеется медь) и добавляют еще 15 мл избытка аммиака Нагревают до кипения, добавляют 10 мл 10 %-ного раствора надсернокислого аммония и кипятят 1 мин Раствор фильтруют через фильтр красная лента, осадок не переносят из стакана на фильтр, промывают 3—4 раза горячей водой Фильтрат и промывные воды выбрасывают Фильтр с осадком спускают в ту же колбу (500 мл), где находится первый осадок В осадке теперь находится мышьяк, сурьма и олово, а также следы марганца свинца и меди

Добавляют 35 мл концентрированной HNO_3 и слабо кипятят до разрушения фильтровальной бумаги Раствор выпаривают до выделения обильных белых паров для удаления HNO_3 и растворения сульфата

свинца $PbSO_4$ Если растворение не полное, добавляют еще концентрированной H_2SO_4 до полного растворения осадка После охлаждения добавляют 100 мг сульфата гидразина, 3 г бисульфата калия $KHSO_4$ и обмывают стенки колбы 10 мл воды Кипятят раствор до удаления воды и выделения густых белых паров в течение 0 5—1 мин для полноты удаления сернистого газа

После охлаждения осторожно вливают в колбу 10 мл воды, снова охлаждают, добавляют 50 мл концентрированной HCl и несколько крупинок карборунда, измельченного до ~1 4 мм (12 меш) для предупреждения сильных толчков во время кипения Колбу закрывают пробкой с отводной трубкой для отгонки и нагревают раствор до кипения, собирая дистиллят в стакан вместимостью 400 мл, содержащий 300 мл воды Раствор кипятят до возрастания температуры паров до 105 °С В стакане будет весь отогнанный $AsCl_3$ в колбе останется $SbCl_3$ и $SnCl_2$ Для определения As (III) нагревают раствор в стакане до 95 °С и титруют 0,01 н раствором бромата калия $KBrO_3$ до обесцвечивания с добавлением 3—4 капель раствора индикатора метилового оранжевого

Для определения сурьмы [Sb (III)] раствор в колбе разбавляют водой до 275 мл и нагревают до полного растворения солей Если соли не растворились добавляют 10 г хлорида натрия и снова кипятят пока все соли не растворятся Горячий раствор (95 °С) титруют 0 01 н раствором $KBrO_3$ до обесцвечивания с индикатором метиловым оранжевым (3—4 капли)

НАТРИЙ

Натрий осаждают в виде натрий цинк уранил ацетата, затем осадок растворяют, восстанавливают U (VI) до U (IV) и титруют его раствором перманганата калия или сульфата церия (IV) с *о* фенантролином Метод довольно быстр и хорош для малых количеств Na^+, но требует хорошей отработки в условиях лаборатории

Ход анализа Раствор, содержащий не более 12 мг Na^+, выпаривают досуха на водяной бане К сухому остатку добавляют 15 мл раствора цинк уранил ацетата, хорошо перемешивают первые 10 мин и затем изредка еще 1 ч Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4 с отсасыванием Осадок на фильтре промывают 5—10 раз порциями по 2 мл осаждающего реактива, затем 5 раз порциями по 1—2 мл этанола насыщенного натрий цинк уранил ацетатом

Промытый осадок растворяют на фильтре 5 %-ным раствором H_2SO_4, доводя объем до 100 мл, и пропускают раствор через редуктор Джонса с амальгамированным цинком [для восстановления U(VI) до U(IV)] Через редуктор сначала пропускают 50 мл H_2SO_4 (1 20), а затем анализируемый раствор со скоростью 50 мл/мин Колонку с цинком промывают 30 мл H_2SO_4 (1 20) и дважды водой Полученный из редуктора раствор имеет оливково зеленый цвет Через раствор пропускают воздух в течение 5—10 мин [для окисления U(III) до U(IV)], добавляют 25 мл 2 %-ного раствора хлорида железа $FeCl_3 6H_2O$ (0,12 н) 15 мл концентрированной H_3PO_4 10 капель (0 5 мл) 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 и титруют 0 1 н раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ до появления устойчивого фиолетового окрашивания

Поскольку титруют Fe^{2+}, полученное восстановлением ураном (IV), [которое при этом окисляется до U(VI)], то определение может быть закончено титрованием 0,1 н раствором перманганата калия

$KMnO_4$ до слабо розового окрашивания, или 0,1 н раствором сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ с индикатором о-фенантролином. 1 мл 0,1 н раствора $K_2Cr_2O_7$ или $KMnO_4$, или $Ce(SO_4)_2$ соответствует 0,3832 мг натрия ($^1/_6$ эквивалента).

Растворы и реактивы

Раствор цинкуранилацетата. Готовят два раствора: 1) растворяют 10 г уранил-ацетата $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и 6 мл 30 %-ной уксусной кислоты в 50 мл воды при нагревании, 2) смешивают 30 г цинк-ацетата $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ с 3 мл 30 %-ной уксусной кислоты и 50 мл воды, нагревают до растворения. Оба раствора смешивают нагретыми и оставляют на сутки. Осадок (если он образовался) отфильтровывают и выбрасывают. Реактив может храниться длительное время в посуде из иенского стекла или стекла пирекс.

Промывная жидкость. Этанол, насыщенный натрий-цинк-уранил-ацетатом. Отбирают 10 мл раствора цинк-уранил-ацетата и добавляют к нему по каплям при размешивании насыщенный водный раствор NaCl до прекращения образования осадка. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают этанолом до отрицательной реакции на ион Cl^-. Отмытый осадок переносят с фильтра в стакан или колбу вместимостью 100 мл, заливают этанолом и оставляют на 6 ч, изредка взбалтывая. Наличие осадка свидетельствует о насыщении раствора. Для промывания осадка отфильтровывают часть раствора через стеклянный фильтрующий тигель № 4.

Цинк амальгамированный. Обрабатывают 300 г гранулированного цинка 2 %-ным раствором нитрата ртути (II) $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ с 2 мл концентрированной HNO_3. Раствор сливают, а амальгамированный цинк промывают водой, переводят в редуктор и хранят под водой.

НИКЕЛЬ

Никель определяют броматометрически или иодометрически после растворения осадка антранилата или 8-оксихинолината.

Определение Ni^{2+} в растворе

Броматометрический метод

Ход анализа. Нейтральный анализируемый раствор, содержащий ~0,1 г Ni^{2+} в 250 мл, нагревают до кипения и добавляют 35 мл 3 %-ного раствора антраниловой кислоты, затем слабо кипятят 5 мин. Дают отстояться в течение 5—10 мин, после чего осадок отфильтровывают через фарфоровый фильтрующий тигель № 3 с отсасыванием. Осадок промывают сначала 0,2 %-ным раствором антраниловой кислоты и затем несколько раз этанолом.

Осадок растворяют на фильтре в 4 н растворе HCl, собирая раствор в колбу для титрования. Добавляют 3—5 капель 0,2 %-ного раствора индигокармина в смеси с 0,2 %-ным раствором стифниковой кислоты (2, 4, 6-тринитрорезорцина) и титруют 0,1 н раствором бромид-бромата $KBrO_3$—KBr до перехода окраски из зеленой в желтую. (Можно титровать с одним индигокармином до перехода окраски из синей в желтую.) Избыток бромата оттитровывают обратно 0,1 н раствором тиосульфата до обесцвечивания после добавления 1—2 г иодида калия и 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Уравнения реакций: 1) раст-

ворение осадка в соляной кислоте

$$Ni(NH_2C_6H_4COO)_2 + 2H^+ = Ni^{2+} + 2NH_2C_6H_4COOH;$$

2) титрование антраниловой кислоты

$$NH_2C_6H_4COOH + 2Br_2 = NH_2C_6H_2Br_2COOH + 2H^+ + 2Br^-$$

1 мл 0,1 н раствора бромид бромата соответствует 0,7344 мг никеля. Если осадок антранилата никеля плохо растворяется в 4 н HCl, его следует растворить в концентрированной HCl, а затем разбавить раствор до 4 н HCl. Методика дает высокую точность.

Иодометрический метод

Ход анализа. К 100 мл нейтрального раствора, содержащего ~100 мг Ni^{2+}, добавляют 1—2 г ацетата аммония и 5 мл ледяной уксусной кислоты. Нагревают раствор до 60 °С и добавляют 2—4 %-ный этанольный раствор 8-оксихинолина в избытке — до появления оранжевого окрашивания раствора над осадком. Смесь продолжают нагревать до коагуляции осадка и оседания его на дно. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4 с отсасыванием. Осадок промывают сначала горячей, затем холодной водой. Промытый осадок растворяют в 2 н HCl, собирая раствор в колбу для титрования. Добавляют к раствору несколько капель 0,2%-ного этанольного раствора метилового красного и 0,1 н раствор бромид бромата до перехода окраски от красной к желтой. После этого добавляют еще избыток бромид бромата 1—2 мл и сразу же 1—2 г иодида калия KI. При этом выделяется иод (иногда образуется коричневый осадок), который оттитровывают обратным методом 0,1 н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 1—2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

При растворении осадка оксината никеля в кислоте образуется эквивалентное количество свободного 8-оксихинолина, который и титруется бромид броматом. Уравнение реакции

$$C_9H_7ON + 2Br_2 = C_9H_5ONBr_2 + 2HBr$$

1 мл 0,1 н раствора бромид бромата соответствует 0,7344 мг никеля.

НИОБИЙ

Перманганатометрический метод

Ход анализа. Сплавляют ~300 мг Nb_2O_5 с 3—5 г пиросульфата калия $K_2S_2O_7$ в кварцевом тигле, покрытом крышкой. По охлаждении тигель с крышкой помещают в стакан вместимостью 250 мл и накрывают часовым стеклом. Вводят в стакан через носик 20 мл концентрированной H_2SO_4 и слабо нагревают до растворения плава. После охлаждения осторожно прибавляют 1—2 мл 30 %-ной H_2O_2 и 100 мл воды, перемешивают, вынимают тигель и крышку, обмывая их над стаканом. После охлаждения добавляют 20 мл концентрированной H_2SO_4, разбавляют водой до 200 мл, добавляют 2 г янтарной кислоты и нагревают при размешивании до ее растворения.

Готовят редуктор с амальгамированным цинком для восстановления Nb(V) до Nb(III). Сначала амальгамированный цинк промывают горячей H_2SO_4 (1 : 19) и горячей водой, выбрасывая промывные воды. Присоединяют к редуктору колбу-приемник, содержащий ~100 мл 0,1 н раствора сульфата железа (III). Через редуктор пропускают 100 мл

H_2SO_4 (1 4), нагретой до 65±5 °С Можно применять отсасывание Далее пропускают анализируемый раствор и 150 мл H_2SO_4 (1 , 4), содержащие 1 % янтарной кислоты (все растворы нагревают до 65±5 °С), а затем 200—250 мл холодной воды Растворы следует пропускать через редуктор медленно, с постоянной скоростью в течение 25 мин На выделение газов во время пропускания растворов не следует обращать внимания Колбу приемник держат в воде со льдом По окончании пропускания приемник отсоединяют обмывают выходную трубку редуктора добавляют 10 мл концентрированной H_3PO_4 (85 %-ной), добавляют раствор индикатора *о* фенантролина и титруют 0 1 н раствором перманганата калия эквивалентное количество восстановленного железа (II) 1 мл 0 1 н раствора $KMnO_4$ соответствует 4 645 мг ниобия

Параллельно проводят холостой опыт со всеми реактивами, проводя его через все стадии анализа Тантал не мешает

Нагревание растворов облегчает диффузию цинка через слой амальгамы, что приводит к более энергичному действию восстановителя Цинк амальгамируют так, чтобы он был покрыт тонким слоем ртути Янтарная кислота вводится для предотвращения гидролиза, определению она не мешает Кислотность должна составлять 15—20 % H_2SO_4 При концентрации кислоты ниже 15 % восстановленный раствор становится не светлым аметистовым а темноокрашенным и результаты определения заниженными При содержании более 20 % H_2SO_4 результаты получаются несколько завышенными

Реактив

Амальгамированный цинк Измельчают 1 кг гранулированного цинка до 20 меш (~0,83 мм) и помещают в широкогорлую стеклянную банку Заливают к нему 0 5 л 2 %-ного раствора хлорида ртути (II) и перемешивают 45—60 с Раствор сливают и выбрасывают Амальгамированный цинк промывают 5 раз порциями по 0 5 л дистиллированной воды Приливают к нему 0 5 л горячей H_2SO_4 (1 99) перемешивают раствор сливают и выбрасывают и снова промывают цинк несколькими порциями дистиллированной воды Сохраняют цинк под слоем воды с несколькими каплями концентрированной HCl

ОЛОВО

Определение Sn (II) в растворе

Иодометрический метод

Ход анализа 1 К кислому раствору соли олова (II) (2 н H_2SO_4 или 4 н HCl) добавляют 1 г сегнетовой соли, 2 г бикарбоната натрия $NaHCO_3$ и 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала Титруют 0,1 н раствором иода до появления синего окрашивания 1 мл 0 1 н раствора иода соответствует 5,935 мг Sn^{2+} Мешают NO_3^-, Mo, W Cr и V

2 К кислому раствору, содержащему 120—150 мг Sn^{2+} в 100 мл, спускают кусочек мрамора Через несколько минут добавляют в раствор с помощью пипетки 50 0 мл 0 1 н раствора иода Обратным методом титруют избыток иода 0,1 н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, после добавления 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала Титрование может проводиться в присутствии Fe^{2+}, Sb^{3+}, I^- и Br^- 1 мл 0 1 н раствора иода соответствует 5 935 мг олова (II)

Определение окислением метиленовой синей

Ход анализа Раствор олова (II) в 4—6 н растворе HCl помещают в коническую колбу для титрования Колбу закрывают пробкой с двумя отверстиями в одно из них вставляется стеклянная трубка для подводки CO_2 во второе — бюретка Титрование проводят под током CO_2 0 02 н раствором метиленовой синей до появления устойчивого синего окрашивания 1 мл 0,02 н раствора метиленовой синей соответствует 2,374 мг олова (II) Метиленовый синий окисляет олово (II) до олова (IV) Мешают свободный хлор и кислород

Раствор метиленовой синей 0,02 н В 1 л воды растворяют 3 19 г метиленовой синей Титр раствора устанавливают по навеске х ч металлического олова Для этого растворяют 2,374 г олова в концентрированной HCl, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют 4 н раствором HCl до метки Отбирают 25 0 мл раствора и титруют как в ходе анализа

Определение олова в бинарных сплавах олово — титан

Иодометрический метод

Ход анализа Растворяют 0,2 г мелкой стружки сплава в 100 мл HCl (1 1) в конической колбе вместимостью 500 мл После полного растворения навески в колбу прибавляют 150 мл воды и спускают свинцовую пластинку изогнутую в виде спирали Колбу закрывают пробкой с клапаном Бунзена и нагревают раствор до кипения, которое продолжают при слабом нагревании в течение 1 ч Предварительно на колбе восковым карандашом делают отметку уровня жидкости Во избежание потерь олова при кипении наблюдают за тем, чтобы уровень жидкости не слишком понижался за счет испарения Для дополнения открывают пробку и доливают горячую воду в колбу до отметки Кипячение раствора с металлическим свинцом производят для восстановления Sn^{4+} до Sn^{2+} После прекращения нагревания колбу открывают спускают в нее кусочек мрамора, снова закрывают пробкой и охлаждают колбу под проточной водой После охлаждения в колбу спускают 1—2 г иодида калия, добавляют 5 мл 0 5 %-ного раствора крахмала и титруют 0 1 н раствором иода до появления синего окрашивания Необходимо следить чтобы во время охлаждения и титрования выделялись пузырьки CO_2 Уравнение реакции

$$SnCl_2 + I_2 + 2HCl = SnCl_4 + 2HI$$

1 мл 0 1 н раствора иода соответствует 5 935 мг олова Титан определению не мешает Остаток металлического свинца в растворе на холоду не восстанавливает Sn^{4+} до Sn^{2+}

Определение олова в магниевых сплавах

Иодометрический метод (Sn от 0,5 до 15 %)

Ход анализа Растворяют 0 25—1 г стружки сплава в 50 мл HCl (1 1) К раствору добавляют 50 мл воды и переводят раствор в коническую колбу вместимостью 1 л, в которой находится 100—150 г листового свинца нарезанного пластинками Добавляют в колбу HCl (1 10) до объема 250—300 мл Закрывают колбу резиновой пробкой с тремя отверстиями Через одно отверстие вводят стеклянную трубку, подсоединенную к аппарату Киппа, заправленному на выделение CO_2 Углекислый газ очищают пропусканием через две промывалки (рис 11) из

которых одна содержит 20 %-ный раствор сернокислой меди с 5 мл концентрированной H_2SO_4 на 100 мл раствора, а вторая с водой. В другое отверстие пробки вставляют капельную воронку, кран которой должен быть открыт во время нагревания колбы с раствором. Третье отверстие закрывают обрезком стеклянной палочки на время кипения, а затем при титровании в него вводят конец бюретки с удлиненным спуском.

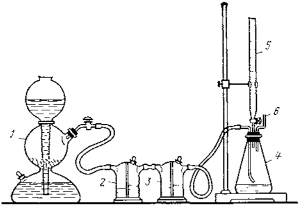


Рис. 11. Установка для определения олова:
1 — аппарат Киппа; 2 и 3 — склянки Тищенко; 4 — колба; 5 — бюретка; 6 — трубка.

Раствор в колбе кипятят 1—1,5 ч в струе CO_2. Затем колбу снимают с плиты, дают стечь жидкости, которая накопилась в капельной воронке за время кипения, но не до конца, и закрывают кран капельной воронки. Колбу с раствором охлаждают под струей проточной воды. Вводят в колбу через капельную воронку 10 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и кран воронки закрывают. Вводят в третье отверстие конец бюретки (ниже среза пробки) и титруют Sn^{2+} 0,05 н. раствором иода небольшими порциями при хорошем взбалтывании. Титруют до появления устойчивого синего окрашивания. 1 мл 0,05 н. раствора иода соответствует 2,967 мг олова.

Определение олова в баббитах на свинцовой основе

Дихроматометрический метод

Ход анализа. Растворяют 1 г баббитовой стружки в 30 мл концентрированной HNO_3 при нагревании. После полного растворения стружки и удаления оксидов азота добавляют 30—40 мл горячей воды и дают осадку отстояться в теплом месте. В осадке будет олово в виде метаоловянной кислоты и частично сурьма в виде метасурьмяной кислоты. К раствору добавляют немного фильтробумажной массы, отфильтровывают осадок через фильтр белая лента и промывают 8—10 раз водой (без подогревания) с несколькими каплями концентрированной HNO_3, затем 2—3 раза водой. Осадок с фильтром переносят в колбу

и растворяют его в 30 мл HCl (1 1) при нагревании Раствор кипятят до удаления хлора После охлаждения добавляют к раствору 2—3 г железных стружек для восстановления Sn^{4+} до Sn^{2+} и выдерживают при 40—50 °С в течение 20—30 мин

После прекращения выделения пузырьков водорода осадок восстановленной металлической сурьмы отфильтровывают через небольшой тампон гигроскопической ваты, промывают горячей водой с каплями концентрированной HCl К раствору добавляют еще 0,5—1 г железной стружки и снова нагревают 5—10 мин для гарантии полного восстановления олова Опускают в колбу кусочек мрамора (для создания в колбе среды CO_2) и охлаждают раствор под проточной водой Добавляют 5 мл 20 %-ного раствора иодида калия KI 1—2 мл 1 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н раствором дихромата калия до появления неисчезающего синего окрашивания Определение основано на реакциях

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 14HCl = 8KCl + 2CrCl_3 + 3I_2 + 7H_2O,$$

$$SnCl_2 + I_2 + 2HCl = SnCl_4 + 2HI$$

При действии дихромата калия в среде HCl на иодид калия выделяется свободный иод, который затем и окисляет олово После окончания окисления олова незначительный избыток свободного иода дает с крахмалом синее окрашивание 1 мл 0,1 н раствора дихромата соответствует 5,934 мг олова

Определение общего содержания олова в ванне оловянного сернокислого электролита

Иодометрический метод

Ход анализа Отбирают пипеткой 10,0 мл электролита в мерную колбу вместимостью 100 мл в которой находится 15—20 мл концентрированной HCl Раствор разбавляют водой до метки и перемешивают Отбирают пипеткой 10,0—20,0 мл приготовленного раствора в колбу для титрования вместимостью 250 мл, добавляют 20 мл концентрированной HCl и 30 мл воды Прибавляют в колбу ~0,5 г порошка алюминия для восстановления олова и закрывают колбу резиновой пробкой с воронкой Геккеля Воронку наполняют насыщенным раствором бикарбоната натрия $NaHCO_3$ для устранения доступа воздуха Если реакция в колбе протекает очень бурно, колбу охлаждают под проточной водой, а в воронку Геккеля подливают раствор $NaHCO_3$ После прекращения выделения пузырьков водорода колбу нагревают до полного растворения выделившегося олова После охлаждения колбы под краном пробку открывают добавляют 5 мл 1 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н раствором иода до появления неисчезнувшего синего окрашивания 1 мл 0,1 н раствора иода соответствует 5,934 мг олова

Для определения двухвалентного олова отбирают 5,0—10,0 мл раствора электролита в колбу для титрования вместимостью 250 мл добавляют 20 мл концентрированной HCl, 30 мл воды 25 мл насыщенного раствора бикарбоната натрия, 5 мл 1 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н раствором иода до появления устойчивого синего окрашивания 1 мл 0,1 н раствора иода соответствует 5,934 мг олова Sn^{2+} Содержание четырехвалентного олова определяют по разности между общим содержанием олова и содержанием Sn^{2+}

Определение Sn (IV) в растворе

Титрование раствором метиленовой синей

Ход анализа Для восстановления олова (IV) к кислому раствору в коническую колбу добавляют 100 мл воды, 50 мл концентрированной HCl и 2—4 г мелкораздробленного цинка Колбу закрывают пробкой с клапаном Геккеля и нагревают на песчаной бане После полного восстановления и выделения олова в виде шлама (металлической губки) добавляют еще 50 мл концентрированной HCl и нагревают до полного растворения олова В горячий раствор спускают кусочек мрамора и титруют 0,02 н раствором метиленовой синей до получения устойчивого синего окрашивания Под конец титрование замедляют Уравнение реакции

$$SnCl_2 + C_{16}H_{18}N_3SCl + 2HCl = SnCl_4 + C_{16}H_{20}N_3SCl$$

1 мл 0 02 н раствора метиленовой синей соответствует 2 374 мг олова (IV) или 3 014 мг SnO_2

Иодометрический метод

Ход анализа К раствору объемом ~300 мл содержащему ~200 мг олова (IV), 10—15 мл концентрированной H_2SO_4 и 100 мл концентрированной HCl, в колбе вместимостью 500 мл добавляют 2—3 г нарезанных пластинок свинца Закрывают колбу пробкой с двумя отверстиями и вставленными в них стеклянными трубками и пропускают через колбу CO_2 в течение всего хода анализа Раствор слабо кипятят в течение 30—40 мин, наблюдая за тем, чтобы объем колбы сильно не уменьшался Колбу снимают с плиты, продолжая пропускание CO_2, раствор охлаждают в ванне с водой и льдом до 10 °C, добавляют 5 мл 1 %-ного раствора крахмала и титруют 0 1 н раствором иода до появления устойчивого синего окрашивания После открывания пробки в раствор опускают кусочек мрамора 1 мл 0 1 н раствора иода соответствует 5,934 мг Sn^{4+} или 7,534 мг SnO_2

Свинец на холоду не восстанавливает Sn^{4+}, титрование проводится без удаления пластинок свинца Для восстановления могут использоваться алюминий железо, цинк, но они перед титрованием должны удаляться Мешает сурьма

Определение олова совместно с сурьмой

Броматометрический метод

Ход анализа Растворяют 1 г сплава сурьма — свинец — олово в 20 мл концентрированной H_2SO_4 и кипятят до удаления сернистого газа, образующегося в результате восстановления H_2SO_4 В растворе будет сурьма (III) и олово (IV) После охлаждения осторожно разбавляют водой до 100 мл, добавляют 5 мл концентрированной HCl, 2 капли раствора метилового оранжевого и титруют сурьму (III) 0,1 н раствором бромата калия $KBrO_3$ до обесцвечивания После отстаивания в течение 1 ч отфильтровывают осадок сульфата свинца $PbSO_4$ и проводят его определение гравиметрическим методом (если требуется) Фильтрат, содержащий сурьму (V) и олово (IV) собирают в коническую колбу с воронкой Геккеля, добавляют 80 мл концентрированной HCl и спускают в раствор последовательно три порции по 3 г цинковой стружки Кипятят до растворения выделившегося олова Колбу охлаждают под струей воды открывают пробку добавляют 0 2 г иодида

калия KI, 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н раствором бромата до появления синего окрашивания 1 мл 0,1 н раствора $KBrO_3$ соответствует 5,934 мг Sn^{4+} или 7,534 мг SnO_2

Сурьма (III) не мешает титрованию, олово (II) окисляется броматом раньше сурьмы (III) при такой высокой кислотности Титрованию 0,25 г олова не мешает присутствие до 1 г сурьмы

Можно проводить восстановление порошком алюминия После полного растворения алюминия добавляют избыток 0,1 н раствора бромата калия $KBrO_3$ затем 2 г иодида калия и титруют выделившийся иод 0,1 н раствором тиосульфата натрия Титр раствора $KBrO_3$ устанавливают по металлическому олову

РЕНИЙ

Перманганатометрический метод

Определение рения основано на восстановлении его в редукторе Джонса амальгамированным цинком до гидрида рения, который и титруют до перрената раствором перманганата калия Валентность рения при этом изменяется от —I до +VII

Ход анализа Раствор, содержащий в 500 мл 12,5 мл концентрированной H_2SO_4 и не более 15 мг рения, кипятят с пропусканием CO_2 для удаления кислорода из раствора Охлаждают в ледяной ванне до 5 °C в струе CO_2 Точно также обрабатывают 150 мл H_2SO_4 (1 : 19) В приемную коническую колбу наливают 50 мл 0,1 н раствора сульфата железа (III) Через колонку редуктора Джонса с амальгамированным цинком пропускают 50 мл охлажденного раствора H_2SO_4 (1 : 19), затем анализируемый раствор и после этого оставшуюся часть H_2SO_4 (1 : 19) Восстановленное в колбе-приемнике титруют 0,05 н раствором перманганата калия $KMnO_4$ Параллельно проводят холостой опыт 1 мл 0,05 н раствора перманганата соответствует 1,164 мг Re или 1,564 мг ReO_4^- Должны отсутствовать Cr (III), Fe^{3+} Mo (VI) Nb (V) V (V), W (VI) Метод не очень практичен из-за сильного восстанавливающего действия иона Re^-

РТУТЬ

Ртуть в соединениях бывает одновалентной Hg_2^{2+} и двухвалентной Hg^{2+}

Определение Hg (I) в растворе

Иодометрический метод

Ход анализа К раствору пробы, содержащему до 200 мг Hg_2^{2+} и 0,2 н HNO_3, добавляют 1 г сухого иодида калия и 50,0 мл 0,1 н раствора иода, смесь встряхивают до получения прозрачного желтого раствора Избыток иода обратным методом, оттитровывают 0,1 н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания добавляя в конце титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала 1 мл 0,1 н раствора иода соответствует 10,03 мг Hg_2^{2+} Уравнение реакции

$$Hg_2(NO_3)_2 + I_2 + 6I^- = 2(HgI_4)^{2-} + 2NO_3^-$$

Цериметрический метод

Ход анализа. К раствору, содержащему ~100 мг ртути (I), добавляют 10 мл концентрированной H_2SO_4 или 5 мл 70 %-ной $HClO_4$ и разбавляют до 100 мл. Ион NO_3^- должен отсутствовать. Добавляют 25,0 мл 0,1 н. раствора сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ и разбавляют водой до 200 мл. Раствор слабо кипятят в течение 60 мин, после охлаждения титруют 0,1 н. раствором соли Мора избыток раствора $Ce(SO_4)_2$ после добавления 2 капель раствора ферроина. Переход окраски из бледно-голубой в красную. Титрование можно проводить с индикатором — фенилантраниловой кислотой. Можно титровать Hg_2^{2+} в присутствии небольших количеств иода. Hg^{2+}: 1 мл 0,1 н. раствора $Ce(SO_4)_2$ соответствует 20,06 мг Hg_2^{2+}. Уравнение реакции

$$Hg_2^{2+} + 2Ce^{4+} = 2Hg^{2+} + 2Ce^{3+}$$

Определение хлорамином Т

Ход анализа. Анализируемое вещество растворяют в 50 мл HCl (1 : 1) в колбе с притертой пробкой. Добавляют 5 мл 0,02 М раствора однохлористого иода ICl, 5 мл хлороформа и титруют 0,1 н. раствором хлорамина Т, пока окраска слоя хлороформа станет соломенно-желтой. Колбу закрывают пробкой и хорошо взбалтывают. Титрование продолжают до тех пор, пока окраска слоя хлороформа перейдет из пурпурной в бледно-желтую.

Определение Hg (II) в растворе

Иодометрический метод

Ход анализа. 1. (По Руппу). Раствор пробы, содержащий 100—200 мг Hg^{2+}, встряхивают в конической колбе с 1—2 г иодида калия KI до тех пор, пока раствор не станет прозрачный желтого цвета. При этом образуется комплекс (HgI_4^{2-}) по уравнению

$$Hg^{2+} + 4I^- = (HgI_4)^{2-}$$

К этому раствору добавляют последовательно 30 мл воды, 20 мл 4 н. раствора NaOH и при сильном взбалтывании смесь 3 мл 40 %-ного формалина с 10 мл воды. Взбалтывают еще 2 мин, при этом происходит восстановление Hg^{2+} до металлической ртути по уравнению

$$(HgI_4)^{2-} + HCHO + 3OH^- = Hg + 4I^- + (HCOO)^- + 2H_2O$$

После сильного взбалтывания добавляют 20 мл концентрированной CH_3COOH, снова взбалтывают и добавляют 25,0—30,0 мл 0,1 н. раствора иода. Взбалтывают до полного растворения осадка металлической ртути. Реакция протекает с образованием тетраиодидного комплекса по уравнению

$$Hg + I_2 + 2I^- = (HgI_4)^{2-}$$

Присутствующий избыток формальдегида в кислой среде с иодидным комплексом ртути не реагирует. После хорошего взбалтывания оттитровывают избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 3—5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 10,03 мг Hg^{2+} или 13,73 мг хлорида ртути (II).

2 Слабокислый раствор, содержащий 0 5—5,0 мг Hg^{2+} в виде хло рида разбавляют до 80 мл и добавляют 0 1 г хлорида калия KCl Ней трализуют раствор сухим бикарбонатом натрия $NaHCO_3$ и добавляют еще 5 г его избытка Добавляют 5 мл 0,3 % ного раствора периодата калия KIO_4 и 3 мл четыреххлористого углерода После перемешивания титруют 0,01 н раствором иодида калия KI из микробюретки Титрант добавляют по одной капле в секунду удлиняя промежутки между кап лями в конце титрования до 5—10 с при хорошем взбалтывании Тит рование заканчивают при появлении окраски иода в слое четыреххло ристого углерода 1 мл 0,01 н раствора иодида калия соответствует 1 003 мг ртути Одновременно проводят холостой опыт, результат тит рования которого вычитают из результатов титрования пробы

Определению мешают иодид и бромид ионы Бромид ионы удаля ют предварительно кипячением кислого раствора Мешающие ионы Fe^{3+} маскируют добавкой фторида калия KF перед добавкой $NaHCO_3$ Не мешают Cu^{2+}, Pb^{2+} и Zn^{2+}

СВИНЕЦ

Определение Pb (II) в растворе

Дихроматометрический метод осаждения

Ход анализа Раствор пробы должен быть точно нейтральным Если раствор кислый или щелочной, его нейтрализуют титрованием 0 1 н раствором HNO_3 или NaOH с тремя каплями раствора метилрот до оранжевого промежуточного окрашивания индикатора Затем проводят титрование 0 1 н раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ с добавлением 10—20 капель 2 % ного раствора 2 6 дихлорфенолиндофенола Титруют при сильном встряхивании Происходит осаждение хромата свинца

$$2Pb(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2PbCrO_4 + 2KNO_3 + 2HNO_3$$

В конце титрования жидкость приобретает устойчивый зеленый цвет После оседания мути раствор который вначале был розовым ста новится голубым Если он остается зеленым, то это означает, что он перетитрован Концентрация посторонних ионов должна быть не высо кой особенно гидролизующихся солей 1 мл 0,1 н раствора K_2Cr_2O со ответствует 20 72 мг свинца (Pb^{2+})

Иодометрический метод

Ход анализа 1 К раствору, содержащему 100—150 мг Pb^{2+}, добавля ют несколько капель 5 % ного раствора $AlCl_3$, достаточное количество сухого ацетата натрия и нагревают до 40—50 °C Добавляют 25,0 мл 0 1 н раствора дихромата калия, взбалтывают и дают раствору пол ностью остыть (!) Осадок хромата свинца $PbCrO_4$ отфильтровывают через ватный тампон (или фильтр красная лента) и отмывают его от раствора $K_2Cr_2O_7$ Осадок с ватой (или с фильтром) переносят в колбу для титрования, смывают 5 мл 25 % ной HCl и водой (30 мл), добав ляют на кончике шпателя $KHCO_3$ и растворяют 2 г иодида калия KI Смесь перемешивают и дают отстояться несколько минут Титруют вы делившийся иод 0,1 н раствором тиосульфата $Na_2S_2O_3$ до желто зеле ного окрашивания После добавления 3—5 мл 0 5 % ного раствора крахмала продолжают титрование до исчезновения синего окрашива ния 1 мл 0,1 н раствора тиосульфата соответствует 6,906 мг Pb^{2+}

Уравнения реакций

$$2Pb(CH_3COO)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2PbCrO_4 + $$
$$+ 2CH_3COOK + 2CH_3COOH$$
$$2PbCrO_4 + 6KI + 16HCl = 3I_2 + 2PbCl_2 + 2CrCl_3 + 6KCl + 8H_2O$$

Два моля Pb^{2+} соответствуют трем молям иода I_2, которые и титруются тиосульфатом

2 К раствору объемом 25—75 мл содержащему 10—150 мг Pb^{2+}, добавляют 10 мл 2 н раствора ацетата натрия 10 мл 2 н раствора уксусной кислоты и разбавляют до 100 мл Добавляют к раствору 0 1 н раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ в избытке для осаждения хромата свинца $PbCrO_4$ до появления оранжевого цвета раствора Осадок образуется слишком мелкокристаллический раствор с осадком нагревают на кипящей водяной бане в течение 2 ч Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают водой до удаления дихромат иона Осадок смывают в стакан, где проводилось осаждение и суспензируют его в 25 мл 2 н раствора HCl или растворяют в 25 мл 2 н $HClO_4$ Прибавляют 25 мл воды, 0 5—1 г иодида калия и титруют выделившийся иод 0,1 н (или 0 01 н) раствором тиосульфата до исчезновения синего окрашивания добавляя в конце титрования 2—3 мл 0 5 %-ного раствора крахмала 1 мл 0 1 н раствора тиосульфата соответствует 6 906 мг Pb^{2+}

Барий Ba^{2+} осаждается вместе с Pb^{2+}, для отделения Pb^{2+} от Ba^{2+} осаждение проводят в 0,1 н растворе $HClO_4$ Концентрация буферной смеси $CH_3COOH—CH_3COONa$ в растворе не должна превышать 5 % Для устранения влияния Fe^{3+} осаждение $PbCrO_4$ проводят в присутствии большого количества CH_3COOH

3 К нагретому раствору объемом 100—120 мл добавляют по каплям 8—10 мл концентрированной H_2SO_4 и продолжают нагревание до появления белых паров H_2SO_4 После охлаждения добавляют 50—60 мл холодной воды перемешивают и дают осадку отстояться 1—1 5 ч затем отфильтровывают его через фильтр синяя лента (или стеклянный фильтр № 4) Осадок на фильтре промывают 8—10 раз холодной водой и 2—3 раза этанолом, затем растворяют его в 15 %-ном растворе ацетата натрия с 10 % хлорида аммония и 2 4 % уксусной кислоты CH_3COOH (~100 мл)

В нагретом растворе осаждают хромат свинца $PbCrO_4$ добавлением по каплям насыщенного раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ до появления оранжевого окрашивания раствора Раствор с осадком нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 5—2 ч Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают водой до удаления дихромат иона (исчезновения оранжевого окрашивания) Осадок смывают в стакан и взбалтывают его с 25 мл 2 н раствора HCl или растворяют в 25 мл 2 н раствора $HClO_4$ Добавляют 25 мл воды, 1 г иодида калия KI и титруют выделившийся иод 0,1 н (или 0 01 н) раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ до исчезновения синего окрашивания возникшего от добавления в конце титрования 2—3 мл 0 5 %-ного раствора крахмала, 1 мл 0 1 н раствора тиосульфата соответствует 6,906 мг Pb^{2+}

4 Выделяют $PbSO_4$ и осаждают $PbCrO_4$ насыщенным раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$, как описано в п 3 Промытый осадок растворяют в 25 мл 5 н раствора HCl, насыщенного NaCl, разбавляют до 200 мл водой добавляют 5 мл концентрированной H_3PO_4, 5 капель 1 %-ного раствора дифениламиносульфоната натрия и титруют 0,1 н раствором соли Мора до исчезновения фиолетового окрашивания Уравне

ние реакции

$$PbCrO_4 + 3Fe^{2+} + 8H^+ = Pb^{2+} + Cr^{3+} + 3Fe^{3+} + 4H_2O$$

В анализируемом растворе должны отсутствовать Ag^+, Ba^{2+}, Bi^{3+}, Sb (III и V) и SiO_2 Осадок $PbSO_4$ способен адсорбировать многие элементы Эквивалент 0,1 н раствора соли Мора равен 6,906 мг/мл Pb^{2+}

Перманганатометрический метод

Ход анализа Из раствора выделяют $PbSO_4$ (для отделения от других элементов), как описано выше (см п 3) и затем растворяют промытый осадок в 100 мл 15 % ного раствора ацетата натрия вместе с 10 % хлорида аммония и 2 5 % уксусной кислоты

Осаждают в растворе $PbCO_3$ добавкой по каплям насыщенного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 до прекращения образования осадка и еще избыток 3—5 капель Раствор с осадком нагревают на кипящей бане в течение 2 ч Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента промывают на фильтре 5 раз холодной водой и растворяют его на фильтре в горячей уксусной кислоте CH_3COOH (1 1), добавляя ее небольшими порциями Фильтр промывают той же уксусной кислотой 3—4 раза

Раствор разбавляют до 150 мл водой и осаждают оксалат свинца PbC_2O_4 добавлением по каплям насыщенного раствора щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ до полного осаждения Pb^{2+} Раствор нагревают 2 ч на кипящей водяной бане, горячий раствор фильтруют через фильтр белая лента, промывают 3—5 раз горячей водой Растворяют осадок на фильтре в горячей 4 н H_2SO_4, собирая фильтрат в колбу для титрования Фильтр промывают 5 раз той же H_2SO_4 и горячий раствор (90 °С) титруют 0,1 н раствором перманганата калия $KMnO_4$ до появления устойчивого слабого розового окрашивания Уравнения реакций

$$PbC_2O_4 + 2H^+ = Pb^{2+} + H_2C_2O_4,$$

$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 10CO_2 + Mn^{2+} + 8H_2O$$

Метод пригоден для анализа свинцовых руд а также оксидов свинца (сурика) 1мл 0,1 н раствора $KMnO_4$ соответствует 10 36 мг Pb^{2+}

СЕЛЕН

Определение селенистой кислоты H_2SeO_3

Перманганатометрический метод

Ход анализа К кислому раствору пробы (2 н HNO_3) добавляют избыток 0,1 н раствора перманганата калия $KMnO_4$ и обратным методом титруют 0,1 н раствором соли Мора (или $FeSO_4$) или 0,1 н раствором щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ при нагревании до кипения — до обесцвечивания Уравнение реакции

$$5SeO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5SeO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

Мешает теллуристая кислота H_2TeO_3 которая тоже титруется При растворении в HNO_3 Se и Te образуют H_2SeO_3 и H_2TeO_3 1 мл 0,1 н раствора $KMnO_4$ соответствует 6 348 мг SeO_3^{2-}

Иодометрический метод

Ход анализа. 1. К кислому раствору пробы (2 н. HNO_3) добавляют 1—2 г сухого иодида калия KI и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала. Уравнение реакции:

$$SeO_3^{2-} + 4I^- + 6H^+ \rightarrow Se + 2I_2 + 3H_2O$$

Метод пригоден для определения малых количеств Se после его отделения от мешающих элементов (Te). 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 3,174 мг SeO_3^{2-}.

2. К кислому раствору пробы (2 н. HCl, HBr, $HClO_4$ или H_2SO_4) добавляют небольшой избыток 0,1 н. раствора тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ и обратным методом титруют 0,1 н. раствором иода, добавив 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала, до появления синего окрашивания. Азотная кислота должна отсутствовать. Уравнение реакции:

$$SeO_3^{2-} + 4S_2O_3^{2-} + 6H^+ = SeS_4O_6 + S_4O_6^{2-} + 3H_2O$$

1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 3,174 мг селенита SeO_3^{2-}.

Определение селеновой кислоты H_2SeO_4

Иодометрический метод

Ход анализа. В колбу с газоотводной трубкой помещают анализируемый образец, добавляют концентрированной HCl или HBr и нагревают до кипения. Выделяющийся свободный хлор Cl_2 или бром Br_2 поглощают в колбе-приемнике 30%-ным раствором иодида калия KI. Выделившийся иод I_2 титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала. Уравнение реакции:

$$SeO_4^{2-} + 2Cl^- + 2H^+ = SeO_3^{2-} + Cl_2 + H_2O$$

Мешает теллуровая кислота H_2TeO_4, которая тоже титруется. Метод достаточно быстр, ошибка определения составляет ±0,002%. 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 7,148 мг SeO_4^{2-}.

Определение селена и теллура в рудах и продуктах их переработки

Ход анализа. Растворение навески 1,0—10 г тонко измельченного материала проводят в стакане вместимостью 300—800 мл. К навеске прибавляют 8—30 мл смеси брома и четыреххлористого углерода (2:3) и оставляют на 10—20 мин. Вводят в стакан малыми порциями 10—75 мл концентрированной HNO_3 и оставляют стоять на холоду. Затем раствор осторожно нагревают и упаривают до малого объема. После полного разложения навески прибавляют 10—60 мл концентрированной H_2SO_4 и упаривают раствор до полного удаления оксидов азота и органических веществ, для этого выпаривают раствор до появления паров H_2SO_4; после охлаждения добавляют еще 5 мл концентрированной серной кислоты и снова выпаривают до паров H_2SO_4.

Остаток растворяют в 60—200 мл воды и 10—50 мл концентрированной HCl при нагревании до кипения под стеклом в течение 5—10 мин. Нерастворимый остаток отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают горячей водой. В зависимости от величины навески объем раствора доводят до 100—300 мл, добавляют соляную кислоту до ее концентрации 15 % (объемн.). Раствор нагревают до кипения и вводят в него 5 мл раствора хлорида ртути (I) 1 мг/мл Hg_2Cl_2 (коллектор). Добавляют небольшими порциями 20 %-ный раствор хлорида олова $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 20 %-ной соляной кислоте для восстановления железа (III). После обесцвечивания добавляют избыток раствора $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (3—10 мл), немного фильтробумажной массы, кипятят смесь 5 мин и оставляют на 10 мин на кипящей водяной бане. Осадок селена и теллура отфильтровывают через тампон из фильтробумажной массы и промывают его 3—4 раза горячей HCl (2 : 100).

Для разделения селена и теллура осадок помещают в стакан, в котором проводилось осаждение, добавляют 20 мл концентрированной HCl и 4—5 капель концентрированной HNO_3, разрыхляют фильтр и нагревают на водяной бане до растворения осадка (побеление фильтра). Добавляют еще 40 мл концентрированной HCl, 50 мл воды (концентрация HCl 9,5 н.), нагревают раствор почти до кипения и прибавляют 15—20 мл 10 %-ного раствора солянокислого гидразина. Перемешивают смесь и оставляют на 4 ч в теплом месте. Осадок селена отфильтровывают через двойной фильтр белая лента и промывают 7—8 раз горячим 5 %-ным раствором соляной кислоты.

Для выделения теллура фильтрат разбавляют водой до 250 мл, добавляют немного фильтробумажной массы, нагревают до кипения, добавляют 0,3 г кристаллического хлорида олова $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и кипятят до полного просветления раствора. Выделившийся осадок теллура отфильтровывают через двойной фильтр белая лента и промывают 7—8 раз горячим 5 %-ным раствором соляной кислоты.

Фильтр с осадком селена переносят в стакан, добавляют 10 мл концентрированной HCl, фильтр разрыхляют стеклянной палочкой, прибавляют 3—4 капли концентрированной HNO_3 и нагревают смесь на водяной бане до полного растворения осадка. Добавляют к раствору 150 мл воды, вводят 5 г сухого карбамида (мочевины) и кипятят 2—3 мин. После охлаждения раствора до комнатной температуры добавляют к нему 10,0—20,0 мл 0,02 н. раствора тиосульфата натрия, избыток которого титруют обратным методом 0,02 н. раствором иода в присутствии крахмала до появления неисчезающего синего окрашивания. Уравнение реакции

$$H_2SeO_3 + 4Na_2S_2O_3 + 4HCl = Na_2SeS_4O_6 + Na_2S_4O_6 + 4NaCl + 3H_2O$$

1 мл 0,02 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 0,7896 мг Se.

Для определения теллура фильтр с осадком переносят в колбу, добавляют 10 мл концентрированной HCl, 3—4 капли концентрированной HNO_3 и нагревают на водяной бане до полного растворения осадка Te. Добавляют к раствору 100 мл воды, вводят 4 г сухого карбамида и кипятят 2—3 мин. После охлаждения раствора добавляют 10 мл 30 %-ного раствора KI и титруют выделившийся иод 0,02 н. раствором тиосульфата натрия в присутствии 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала до перехода синего или темно-вишневого окрашивания (в зависимости от содержания Te) в светло-желтое. Уравнение реакции

$$H_2TeO_3 + 4I^- + 4H^+ = \downarrow Te + 2I_2 + 3H_2O$$

1 мл 0,02 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 1,2760 мг Te.

СЕРА (СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ)

Определение сульфидной серы S^{2-} в растворе

Иодометрический метод

Ход анализа 1 Точно измеренный объем анализируемого раствора вливают в 2 н раствор HCl содержащий избыток стандартного 0,1 н раствора иода I_2 и титруют обратным методом 0,1 н раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования 5 мл 0,5 %ного раствора крахмала Титруют до обесцвечивания синего раствора Уравнение реакции

$$H_2S + I_2 = 2I^- + S + 2H^+$$

Ионы $S_2O_3^{2-}$ и SO_3^{2-} также окисляются иодом, но ион SCN^- — нет 1 мл 0,1 н раствора иода соответствует 1,603 мг S^{2-} или 1,704 мг H_2S

2 Отбирают для анализа такой объем раствора, в котором содержится 5—20 мг сероводорода или сульфид ионов в пересчете на серу Прибавляют в избытке 10 %ный раствор ацетата кадмия $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и дают выпавшему осадку отстояться Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают его 6—8 раз горячей водой Фильтр с осадком переносят в колбу, в которой проводилось осаждение, приливают в нее 25,0—50,0 мл 0,05 н раствора иода и 5 мл HCl (1 9) Фильтр измельчают стеклянной палочкой и титруют избыток иода 0 05 н раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 5 мл 0,5 %ного раствора крахмала При малых содержаниях сульфидов для титрования можно применять 0,01 н растворы иода и тиосульфата 1 мл 0,1 н раствора иода соответствует 1,603 мг S^{2-} или 1 703 мг H_2S

Методика применяется для определения сульфидной серы в сточных водах

3 Для определения сульфидной серы в реактиве $Na_2S \cdot 9H_2O$ 10,0 г сульфида натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1 л, растворяют в воде и разбавляют до метки водой

В коническую колбу для титрования вместимостью 500 мл отбирают пипеткой 50,0 мл 0 1 н раствора иода, добавляют 200 мл воды, 20 мл 20 %ного раствора уксусной кислоты и медленно при постоянном размешивании вводят 20,0 мл анализируемого раствора сульфида натрия Титруют избыток иода 0 1 н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 5 мл 0,5 %ного раствора крахмала 1 мл 0,1 н раствора иода соответствует 3,903 мг Na_2S

Вместе с сульфидом титруются мешающие соли Na_2SO_3 и $Na_2S_2O_3$ Для определения поправки на содержание этих солей отбирают пипеткой 100,0 мл анализируемого раствора пробы в мерную колбу вместимостью 200 мл, добавляют 50 мл 1 %ного раствора ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 10 мл глицерина и разбавляют водой до метки После перемешивания отфильтровывают часть раствора солей от осадка сульфида цинка через сухой фильтр в сухую колбу Отбирают пипеткой 100,0 мл фильтрата, добавляют 5 мл 0,5 %ного раствора крахмала и титруют 0 1 н раствором иода до появления устойчивого синего окрашивания Уравнения реакций

$$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HI,$$

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Эквивалент этих солей в пересчете на Na_2S составляет 3,903 мг/мл

Броматометрический метод

Ход анализа Отбирают 100 мл раствора, содержащего ~15 мг S^{2-}, в колбу вместимостью 1 л с притертой пробкой со впаянной в нее капельной воронкой Добавляют 50,0 мл 0,1 н раствора бромата калия $KBrO_3$ и закрывают пробку Открывают кран капельной воронки для выхода газов, затем кран закрывают и вливают в воронку 50 мл HCl (1 1) Выпускают через кран из воронки 40 мл HCl (1 1) и встряхивают колбу Если в колбе образовался прозрачный желтый раствор, окисление считают законченным (это длится ~15 мин) Спускают остаток кислоты из воронки, обмывают воронку два раза водой и спускают воду в колбу Помещают в воронку 3 г иодида калия KI, растворенные в малом объеме воды, и спускают их в колбу После встряхивания кран открывают и обмывают воронку водой Выделившийся иод титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания добавляя в конце титрования 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала Уравнение реакции

$$S^{2-} + 4Br_2 + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8Br^- + 8H^+$$

1 мл 0 1 н раствора бромата калия $KBrO_3$ соответствует 4,008 мг S^{2-} или 4,260 мг H_2S Метод пригоден для определения суммы H_2S, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SCN^- Тионовые кислоты также титруются

Определение сульфитной серы SO_3^{2-} или H_2SO_3 в растворе

Иодометрический метод

Ход анализа Отбирают измеренный объем анализируемого раствора, содержащего 100—120 мг SO_2, добавляют 20 0—50,0 мл 0 1 н раствора иода I_2, разбавляют раствор водой до 200 мл и титруют избыток иода 0,1 н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания добавляя в конце титрования 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала Уравнение реакции

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O = SO_4^{2-} + 2I^- + 4H^+$$

В нейтральной среде титрование проходит без осложнений Можно титрование проводить прямым методом 0,1 н раствором иода в присутствии 5 мл 0 5 %-ного раствора крахмала до появления устойчивого синего окрашивания 1 мл 0,1 н раствора иода соответствует 3,203 мг SO_2 или 4 104 мг H_2SO_3

Определение тиосульфатной серы $S_2O_3^{2-}$ в растворе

Иодометрический метод

Ход анализа 1 Определение проводят прямым титрованием 0,1 н раствором иода I_2 с применением 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала в качестве индикатора

Уравнение реакции

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 = S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

1 мл 0,1 н раствора иода I_2 соответствует 11 213 мг $S_2O_3^{2-}$

2 Для раздельного определения в смеси SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ отбирают

аликвотную часть анализируемого раствора и титруют 0,1 н раствором иода I_2 сумму SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ в присутствии крахмала.

Другую аликвотную часть отбирают в мерную колбу, осаждают ион SO_3^{2-} добавлением 5 мл 10%-ного раствора нитрата стронция $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и разбавляют до метки, оставляют раствор с осадком на ночь. Отфильтровывают часть раствора из колбы не взмучивая осадка через фильтр в сухой стакан. Отбирают сухой пипеткой аликвотную часть раствора и титруют ион $S_2O_3^{2-}$ 0,1 н раствором иода в присутствии крахмала до появления синего окрашивания. 1 мл 0,1 н раствора иода соответствует 4,003 мг SO_3^{2-} и 11,213 мг $S_2O_3^{2-}$.

Анализ смеси S^{2-}, SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$

Иодометрический метод

Ход анализа. В коническую колбу вместимостью 250 мл отбирают 50,0—100,0 мл анализируемого раствора, добавляют 10 мл глицерина и разбавляют смесь до ~150 мл водой. Прибавляют 20 мл суспензии карбоната цинка $ZnCO_3$ (или карбоната кадмия $CdCO_3$) для осаждения сульфид-иона. Смесь хорошо перемешивают и фильтруют в мерную колбу вместимостью 200 мл. Осадок переводят на фильтр и хорошо промывают горячей водой. Фильтрат в мерной колбе разбавляют водой до метки и перемешивают.

Для определения сульфид-иона фильтр с осадком помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 25,0—50,0 мл 0,01 н раствора иода и 5 мл HCl (1 : 9). Фильтр измельчают стеклянной палочкой и титруют избыток иода 0,01 н раствором тиосульфата натрия в присутствии 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала до обесцвечивания.

Тиосульфат-ион определяют в аликвотной части фильтрата, отбирая ее в коническую колбу. Прибавляют к раствору 5 мл 40%-ного раствора формальдегида для связывания иона SO_3^{2-} в прочное соединение, не реагирующее с иодом. Добавляют 20 мл 10%-ного раствора уксусной кислоты CH_3COOH, 2 мл 0,5%-ного раствора крахмала и титруют 0,01 н раствором иода до появления устойчивого синего окрашивания. Объем раствора соответствует содержанию иона $S_2O_3^{2-}$.

Для определения сульфит-иона в коническую колбу вместимостью 250 мл отбирают 50,0 мл 0,01 н раствора иода, добавляют 5 мл 10%-ной уксусной кислоты, вливают вторую аликвотную часть анализируемого раствора (такую же по объему), добавляют 2 мл 0,5%-ного раствора крахмала и обратно титруют избыток иода 0,01 н раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания. Расход раствора иода соответствует сумме содержания ионов SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$. 1 мл 0,01 н раствора иода соответствует 0,1603 мг S^{2-}, 0,3904 мг SO_3^{2-} и 1,121 мг $S_2O_3^{2-}$.

Раствор

Суспензия карбоната цинка или карбоната кадмия. Готовят отдельно раствор 40 г сульфата цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ или 36 г сульфата кадмия $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ в 200 мл воды и раствор 20 г безводного карбоната натрия Na_2CO_3 в 200 мл воды. Перед употреблением смешивают 10 мл раствора соли цинка или кадмия с 10 мл раствора карбоната натрия. Смесь готовят при комнатной температуре, быстро перемешивая образующуюся суспензию.

Определение сульфатной серы SO_4^{2-} в растворе

Ход анализа. 1. Отбирают 10,0 мл анализируемого раствора, содержащего 10—20 мг SO_4^{2-}, в колбу для титрования вместимостью 250 мл. Добавляют к пробе 2 капли 0,1 %-ного раствора в этаноле индикатора бромфенолблау, добавляют по каплям аммиак NH_4OH (1 : 10) или азотную кислоту HNO_3 (1 : 10) до установления бледно-зеленоватого окрашивания. Добавляют 1 мл 20 %-ной уксусной кислоты, 50 мл ацетона и 1 мл 0,2 %-ного свежеприготовленного раствора дитизона в ацетоне. Титруют 0,02 М раствором нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ до перехода окраски из зеленой в красную (пурпурную). Уравнение реакции

$$SO_4^{2-} + Pb^{2+} = \downarrow PbSO_4.$$

Мешают ионы, дающие окрашенные дитизонаты Ag^+, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Zn^{2+} и др. Мешает также PO_4^{3-}. Cl^- удаляют выпариванием с азотной кислотой. 1 мл 0,02 М раствора нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ соответствует 1,9213 мг SO_4^{2-}.

2. В коническую колбу вместимостью 250 мл отбирают анализируемый раствор, содержащий 20—40 мг/л сульфат-иона. Раствор нейтрализуют по лакмусовой бумажке до нейтральной реакции, добавляя по каплям NH_4OH (2 : 3) или HCl (1 : 4). Добавляют 0,1 н. раствор хромата бария $BaCrO_4$ в 2—4-кратном избытке (при содержании SO_4^{2-} от 20 до 40 мг/л — 5 мл раствора реактива, при 100 мг/л и выше — 20—25 мл).

Смесь нагревают до кипения и кипятят 10 мин, затем горячий раствор нейтрализуют добавкой по каплям NH_4OH (2 : 3) до перехода оранжевой окраски в желтую. Раствор с осадком переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл, разбавляют до метки, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр синяя лента в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата. Отбирают сухой пипеткой 100 мл фильтрата в коническую колбу с притертой пробкой, добавляют 10 мл 10 %-ного раствора иодида калия KI, 5 мл соляной кислоты HCl (1 : 1), дают постоять 5 мин в темноте под пробкой и титруют выделившийся иод 0,02 н. раствором тиосульфата натрия до перехода цвета раствора в бледно-желтый. Прибавляют 2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синего окрашивания. 1 мл 0,02 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 3,202 мг ионов SO_4^{2-}. Уравнения реакций: сначала осаждается сульфат бария раствором хромата бария в кислой среде

$$2SO_4^{2-} + 2Ba^{2+} + 2CrO_4^{2-} + 3H^+ = \downarrow 2BaSO_4 + HCr_2O_7^- + H_2O,$$

при последующей нейтрализации аммиаком $HCr_2O_7^-$ превращается в CrO_4^{2-}

$$HCr_2O_7^- + 3OH^- = 2CrO_4^{2-} + 2H_2O,$$

который дает осадок с оставшимися в растворе ионами Ba^{2+}

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} = \downarrow BaCrO_4$$

Так как ионы Ba^{2+} и CrO_4^{2-} были введены в раствор в равных количествах, а часть ионов Ba^{2+} оказалась связанной ионом SO_4^{2-}, то оставшиеся ионы CrO_4^{2-} будут точно эквивалентны содержанию ионов SO_4^{2-}. После отделения осадка $BaSO_4+BaCrO_4$ в фильтрате определяют ионы $HCr_2O_7^-$ в кислой среде иодометрически

$$HCr_2O_7^- + 6I^- + 13H^+ = 2Cr^{3+} + 7H_2O + 3I_2,$$

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Одному иону SO_4^{2-} соответствует три атома иода

Метод пригоден для определения малых количеств SO_4^{2-} в сточных водах, в которых сульфат получают окислением всех типов соединений серы

Для окисления соединений серы до сульфат ионов в коническую колбу вместимостью 250 мл отбирают от 10 до 200 мл анализируемой сточной воды (в зависимости от содержания серы), добавляют 1 мл 50 % ного раствора гидроксида натрия $NaOH$ Нагревают смесь на водяной бане и добавляют по каплям бромную воду до появления неисчезающего желтого окрашивания Нагревание продолжают еще 30 мин, затем добавляют по каплям концентрированную HCl до кислой реакции по лакмусу и еще 1 мл избытка, раствор разбавляют до 100 мл водой

Колбу закрывают воронкой через 20 мин добавляют 10 мл концентрированной HNO_3 и нагревают на водяной бане до удаления брома Жидкость переносят в фарфоровую чашку, выпаривают досуха на водяной бане и добавляют 5 мл концентрированной HCl, растирают остаток стеклянной палочкой Раствор снова выпаривают досуха прибавляют растертую смесь 0 25 г карбоната натрия Na_2CO_3 и 0,5 г оксида магния MgO, перемешивают стеклянной палочкой и прокаливают смесь до получения однородного белого остатка После охлаждения остаток растворяют в горячей воде, подкисленной HCl, раствор фильтруют и в фильтрате определяют содержание SO_4^{2-}, как описано выше, или гравиметрическим методом

Раствор хромата бария, 0 1 н

Нагревают до кипения 10 % ный раствор хлорида бария $BaCl_2\ 2H_2O$ и осаждают хромат бария $BaCrO_4$, добавляя 10 % ный раствор хромата калия K_2CrO_4 Осадок отфильтровывают, промывают водой до полного удаления растворимых солей затем сушат в сушильном шкафу при 130 °С Навеску 8,445 г полученного $BaCrO_4$ помещают в колбу добавляют 100 мл воды, 18 мл концентрированной HCl и нагревают смесь на слабом пламени до растворения Горячий раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л разбавляют водой до $^2/_3$ объема и после охлаждения разбавляют водой до метки

Определение персульфатной серы $S_2O_8^{2-}$ в растворе

Перманганатометрический метод

Ход анализа 1 В раствор, содержащий ~300 мг персульфат иона $S_2O_8^{2-}$, пропускают диоксид углерода CO_2 Добавляют 30 0 мл 0,1 н раствора сульфата железа (II) $FeSO_4\ 7H_2O$ или соли Мора

$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, 20 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ (катализатор) и 200 мл горячей воды. После охлаждения титруют избыток ионов Fe^{2+} 0,1 н. раствором перманганата калия до появления розового окрашивания или 0,1 н. раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ с добавлением 4—5 капель 1 %-ного раствора дифениламинсульфоната натрия до появления красно-фиолетового окрашивания. Уравнение реакции

$$S_2O_8^{2-} + 2Fe^{2+} = 2SO_4^{2-} + 2Fe^{3+}$$

1 мл 0,1 н. раствора $FeSO_4$ или соли Мора соответствует 9,606 мг $S_2O_8^{2-}$.

2. В колбу вместимостью 500 мл к раствору персульфат-иона $S_2O_8^{2-}$ добавляют 30,0—50,0 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, 0,2 г сульфата серебра Ag_2SO_4, растворенные в 20 мл 10 %-ного раствора H_2SO_4. Нагревают на кипящей водяной бане до окончания реакции (прекращения образования пузырьков CO_2). В горячем растворе титруют избыток щавелевой кислоты 0,1 н. раствором перманганата калия до появления слабо-розового окрашивания. Уравнение реакции

$$K_2S_2O_8 + H_2C_2O_4 = K_2SO_4 + H_2SO_4 + 2CO_2$$

1 мл 0,1 н. раствора щавелевой кислоты соответствует 9,607 мг $S_2O_8^{2-}$.

Алкалиметрический метод

При нагревании с водой персульфат разлагается с образованием сульфата, свободной серной кислоты и кислорода по уравнению

$$2K_2S_2O_8 + 2H_2O = 2K_2SO_4 + 2H_2SO_4 + \uparrow O_2$$

Ход анализа. Нейтральный раствор пробы объемом ~200 мл нагревают до кипения, кипятят 15 мин и дают остыть. Титруют 0,1 н. раствором NaOH с добавлением 2 капель 1 %-ного этанольного (70 %) раствора фенолфталеина до появления розового (красного) окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора гидроксида натрия соответствует 9,606 мг $S_2O_8^{2-}$.

Иодометрический метод

Ход анализа. К нейтральному раствору пробы, содержащему ~200 мг $K_2S_2O_8$, добавляют 3 г иодида калия KI, нагревают раствор в течение 15—20 мин до 40 °С и добавляют 50 мл воды. Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

Вместо 3 г иодида калия можно применять смесь 1 г иодида калия KI и 5 г хлорида аммония NH_4Cl.

Определение серы в чугунах, сталях и ферросплавах

Иодометрический метод

Ход анализа. Пользуются установкой для определения серы методом сжигания навески в токе кислорода при 1250—1400 °С, показанной на рис. 12. В этих условиях все виды серы, имеющиеся в сплаве, сгорают с образованием сернистого газа SO_2. Сульфатная сера при этих температурах термически разлагается также с образованием SO_2.

Температура сжигания чугунов и слаболегированных сталей 1250–1300 °С, высоколегированных сталей и ферросплавов 1350—1400 °С. Для снижения температуры плавления проб к навескам анализируемых сплавов чугунов и сталей добавляют плавни. Карбид хрома сжигают, смешивая навеску (0,5—1 г) с 1 г оксида меди (II). Бориды редкоземельных элементов, бориды скандия, титана, циркония, гафния, тория, хрома, молибдена, вольфрама сжигают после смешивания с ок-

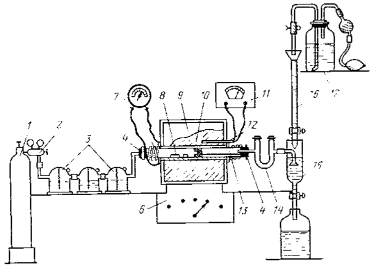


Рис. 12. Установка для определения серы в сплавах методом сжигания в атмосфере кислорода:

1 — баллон с кислородом; 2 — редукционный вентиль; 3 — газовые промывалки; 4 — резиновые пробки; 5 — медная спиральная трубка для охлаждения водой концов фарфоровой трубки; 6 — реостат; 7 — амперметр; 8 — лодочка для навески сплава и плавня; 9 — электрическая трубчатая печь; 10 — огнеупорный пористый фильтр; 11 — милливольтметр с температурной шкалой; 12 — термопара; 13 — фарфоровая трубка для сжигания проб; 14 — U-образная трубка с песком или стеклянной ватой; 15 — поглотительный сосуд; 16 — бюретка; 17 — склянка со стандартным раствором иода

сидом меди (II). Силицид вольфрама сжигают после смешивания с оксидом свинца (II). Карбид бора сжигают в смеси с оксидом меди (II). Карбид кремния сжигают смешанным с оксидом свинца (II).

Чугуны сжигают с добавкой в качестве плавня металлического олова или меди (1—1,5 г на 0,1—0,25 г чугуна). Низко- и среднелегированные стали (0,5—1,0 г) сжигают с добавкой (1—1,5 г) меди, олова или смеси порошков железа и олова (0,5—1,5 г) или смеси олова и оксида кобальта Co_3O_4 (2 : 1). Сложнолегированные стали, сплавы на основе никеля, хрома и чистые металлы никель и кобальт (0,5—1,0 г) сжигают с добавкой (1—1,5 г) металлической меди, олова или смеси железа с пятиоксидом ванадия (1 : 0,5) или железа с медью (1 : 1) или железа с медью и пятиоксидом ванадия (2 : 1 : 0,5).

Ферросилиций, ферромарганец, силикомарганец, феррохром, ферровольфрам, ферротитан, феррониобий, феррацирконий, ферросиликоцир-

ковий, а также металлический марганец и титан сжигают в смеси с 1—1,5 г меди или 1,5 г железа или со смесью железа с пятиоксидом ванадия (4 1) Ферросилиций, титан и марганец кроме указанных плавней, сжигают в смеси с оксидом олова и оксидом кобальта Co_3O_4 (2 1) Безуглеродистый феррохром и хром металлический сжигают в смеси железа и олова (1 3) или железа, меди и пятиоксида ванадия (2 1 0,6) или с одним железом (2—3 г) Силикохром сжигают со смесью висмута и железа (1 2) или со смесью оксида меди оксида кобальта Co_3O_4 и железа (0 5 1 1) или оксида меди (II) и оксида кобальта (2 1) или с одним оксидом меди или медью Ферромолибден,

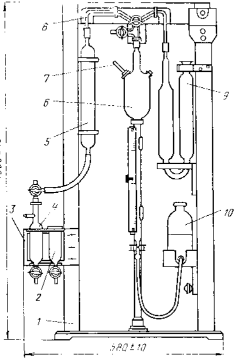


Рис 13 Газоанализатор ГОУ 1

1 — штатив *2* — сосуд для «свидетеля» *3* — экран *4* — сосуд для поглощения сернистого газа *5* — холодильник, *6* — измерительная бюретка (для CO_2) *7* — термометр *8* — соединительная гребенка *9* — поглотительный сосуд *10* — уравнительная склянка

ферровольфрам, молибден и вольфрам сжигают с добавкой оксида цинка или смеси оксида цинка и железа (3 1) или с одним железом Ферроборат сжигают с добавкой меди или олова или оксида висмута (III)

Поглотительный сосуд и сосуд «свидетель» заранее наполняют на половину 0 5 %-ным раствором крахмала и подкрашивают 0 01—0 005

н раствором иода до бледно голубого окрашивания Сернистый газ совместно с кислородом пропускают через раствор с такой скоростью, чтобы жидкость в поглотительном сосуде казалась кипящей Из бюретки приливают 0 01—0,005 н раствора иода в поглотительный сосуд с такой скоростью чтобы жидкость оставалась все время бледно голубого цвета Сжигание навески заканчивают, когда при прохождении газов через раствор окраска жидкости сохраняется в течение двух минут Для новой навески жидкость в поглотительном сосуде меняют

Титрование можно проводить 0,005—0,01 н раствором иодид иодата калия KIO_3+KI Титр раствора устанавливают по навеске стандартного образца в условиях опыта

Приборная установка для сжигания навесок чугуна стали и сплавов в токе кислорода используется для определения углерода объемным (волюмометрическим) и серы титриметрическим методом В газоанализаторах ГОУ 1 и ГОУ 2 (рис 13 и 14) предусмотрены два погло-

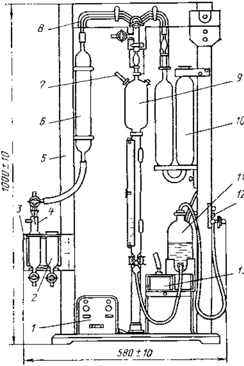


Рис 14 Газоанализатор ГОУ 2

1 — пульт управления, *2* — сосуд для «свидетеля» *3* — экран *4* — сосуд для поглощения сернистого газа *5* — штатив *6* — холодильник *7* — термометр, *8* — соединительная гребенка *9* — измерительная бюретка *10* — поглотительный сосуд *11* — уравнительная склянка *12* — крановая вилка, *13* — два электромагнитных клапана Прибор работает автоматически Титрование сернистого газа как на приборе ГОУ 1

тительных сосуда *2* и *4* для поглощения сернистого газа и раствора «свидетеля» Сосуд *4* имеет подводящую трубку, заканчивающуюся барботером В нижней части сосуда имеется кран для слива барботажного раствора; проходящие газы поступают в холодильник *5* и далее в измерительную бюретку *6* для определения объема CO_2 Титруют SO_2 в сосуде *4* 0,01 н раствором KIO_3 в присутствии крахмала после снятия пробки с подводящей трубки) В этих приборах имеется возможность определять серу и углерод из одной навески Сначала смесь

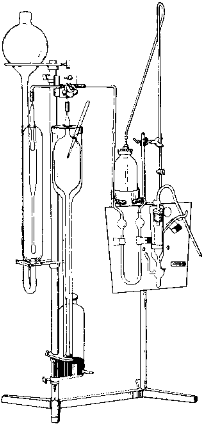


Рис 15 Аппарат типа CS 418 для совместного определения серы и углерода

газов (SO_2, CO_2 и O_2) пропускают через поглотитель SO_2 (сосуд *4*), затем направляют смесь газов в газоизмерительную бюретку *6* для определения углерода В газоанализаторе ГОУ 1 прокачка газовой смеси ручная, в ГОУ 2 — автоматическая Газоанализаторы ГОУ 1 и ГОУ 2 выпускаются по ГОСТ 10713—75

Прибор для раздельного определения серы и углерода показан на рис 15 Выпускается в ГДР

СУРЬМА

Определение Sb^{3+} в растворе

Перманганатометрический метод

Ход анализа. Кислый раствор (1,5—3,0 н. HCl и 3,6 н. H_2SO_4), содержащий ~0,10—0,12 г иона Sb^{3+}, титруют 0,1 н. раствором перманганата калия $KMnO_4$ при охлаждении до 5—10 °С до появления устойчивого слабого розового окрашивания.

Уравнение реакции

$$5Sb^{3+} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5Sb^{5+} + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Мешают As^{3+}, Fe^{2+}, SO_2, V(V) и органические вещества. Титр раствора $KMnO_4$ устанавливают по стандартному образцу сурьмы. 1 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$ соответствует 6,088 мг Sb^{3+} или 8,492 мг Sb_2O_3.

Иодометрический метод

Ход анализа. 1. Раствор должен содержать сурьму в виде ионов Sb^{3+}. Если имеются сомнения относительно валентности сурьмы в растворе, то ее осаждают сероводородом. После фильтрования и промывания осадок сульфидов сурьмы (III и V) растворяют в горячей концентрированной HCl, при этом сульфиды Sb_2S_3 и Sb_2S_5 переходят в хлорид сурьмы $SbCl_3$. К раствору добавляют 0,5 г сухой винной кислоты, чтобы избежать выпадения осадка сурьмянистой кислоты H_3SbO_3. Далее добавляют 2 г гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$, 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором иода до появления слабого устойчивого синего окрашивания. Уравнение реакции

$$SbO_3^{3-} + I_2 + H_2O = SbO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$$

1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 6,088 мг Sb^{3+} или 8,492 мг Sb_2O_3.

2. Кислый раствор (3 н. HCl), содержащий 0,10—0,12 г иона SbO_4^{3+}, полностью восстанавливают. Для этого добавляют 1 г бромида калия KBr и 20 мл 6 %-ного раствора сернистой кислоты H_2SO_3, кипятят раствор до полного удаления SO_2. К охлажденному раствору добавляют 0,5 г винной кислоты, 2 г гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$, 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором иода до синего окрашивания.

Цериметрический метод

Ход анализа. Для восстановления Sb(V) до Sb (III) к раствору пробы добавляют 25 мл концентрированной HCl и 1 г кристаллического сульфита натрия $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$. Раствор нагревают в струе диоксида углерода CO_2 до полного удаления сернистого газа SO_2.

После охлаждения добавляют к раствору 25 мл концентрированной HCl, доводят водой до 90 мл, добавляют 10 мл раствора иодмонохлорида ICl, 1 каплю 0,025 М раствора ферроина. Титруют 0,1 н. раствором сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ при комнатной температуре до постепенного появления красно-коричневого окрашивания. Раствор нагревают до 50 °С и медленно титруют до устойчивого бледно-голубого окрашивания. Уравнение реакции

$$Sb^{3+} + 2Ce^{4+} = Sb^{5+} + 2Ce^{3+}$$

1 мл 0,1 н раствора сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ соответствует 6,088 мг Sb или 8,492 мг Sb_2O_3

Растворы

Иодмонохлор, 0,005 М. Растворяют 0,278 г иодата калия KIO_3 и 0,178 г иодида калия KI в 250 мл воды. После растворения добавляют 250 мл концентрированной HCl. Протекает реакция

$$2KI + KIO_3 + 6HCl = 3ICl + 3KCl + 3H_2O$$

Так как в полученном растворе может оказаться избыток иодида или иодата, то к раствору после охлаждения добавляют по каплям разбавленные растворы иодида или иодата, добавив к раствору 10 мл хлороформа или четыреххлористого углерода. От избытка иодата калия слой хлороформа остается бесцветным, а от избытка иодида приобретает фиолетовое окрашивание. Добавление растворов ведут до тех пор, пока слой хлороформа не окрасится в очень слабый фиолетовый цвет (после сильного взбалтывания).

Ферроин, 0,025 М. Растворяют в 100 мл воды 0,695 г сульфата железа (II) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 1,485 г *о*-фенантролина.

Броматометрический метод

Ход анализа. К кислому раствору (3 н HCl) добавляют 1—2 капли 0,1%-ного раствора индикатора метилового оранжевого, нагревают до 50 °С и титруют 0,1 н раствором бромата калия $KBrO_3$. Во время титрования раствор следует хорошо взбалтывать. В конце титрования добавляют еще каплю раствора индикатора, так как он во время титрования разрушается, далее титруют до обесцвечивания красного окрашивания раствора. Уравнение реакции

$$3Sb^{3+} + BrO_3^- + 6H^+ = 3Sb^{5+} + Br^- + 3H_2O$$

1 мл 0,1 н раствора бромата калия $KBrO_3$ соответствует 6,088 г Sb или 8,492 мг Sb_2O_3

Определение сурьмы в типографском сплаве

Броматометрический метод

Ход анализа. Помещают в коническую колбу вместимостью 0,5 л 1 г опилок или тонкой стружки сплава, добавляют 15 мл концентрированной H_2SO_4, вставляют в горло колбы небольшую воронку и нагревают содержимое колбы до кипения в вытяжном шкафу. Нагревание продолжают до полного исчезновения черных крупинок сплава, которые хорошо видны на белом фоне осадка сульфата свинца $PbSO_4$ (осадка может и не быть вследствие образования бисульфата свинца $PbHSO_4$. Осадок сульфата свинца выделится после разбавления раствора водой). Нагревание продолжают еще 15 мин для удаления сернистого газа SO_2.

После охлаждения осторожно вливают в колбу 100 мл воды и 10 мл концентрированной HCl, добавляют 2 капли 0,1%-ного раствора метилового оранжевого, нагревают раствор до 70 °С и титруют 0,1 н раствором бромата калия $KBrO_3$ до исчезновения розового окрашивания.

Для проверки правильности титрования добавляют к оттитрованному раствору 2 капли раствора индикатора: появившаяся розовая окраска не должна исчезать сразу, быстрое исчезновение окраски

свидетельствует об избытке брома, т е о том, что раствор перетитрован

После титрования осадку $PbSO_4$ дают осесть и декантируют раствор в коническую колбу вместимостью 750 мл Осадок промывают 2–3 малыми порциями горячей воды К оставшемуся осадку сульфата свинца $PbSO_4$ приливают 40 мл соляной кислоты HCl (1 1) и нагревают до растворения основной массы осадка К горячему раствору добавляют 30 мл воды 2 капли раствора метилового оранжевого и дотитровывают извлеченную из осадка $PbSO_4$ адсорбированную сурьму Sb^{3+} 0 1 н раствором $KBrO_3$ Содержание сурьмы вычисляют по суммарному расходу 0 1 н раствора $KBrO_3$ 1 мл 0 1 н раствора бромата калия соответствует 6 088 мг сурьмы

Типографский сплав различных марок содержит 2—7 % олова, 14—23 % сурьмы и 70—80 % свинца

Определение сурьмы в руде

Броматометрический метод

Ход анализа Помещают навеску руды в колбу Къельдаля вместимостью 100 мл, добавляют 3 г сухого Na_2SO_4 или сульфата калия K_2SO_4 и 15 мл концентрированной H_2SO_4 Горло колбы закрывают маленькой воронкой и нагревают смесь на малом пламени до кипения Равномерное кипение поддерживают 2—3 ч до полного растворения навески После разложения навески в колбу спускают кусочек фильтра и продолжают нагревание до обесцвечивания После охлаждения добавляют осторожно 30 мл воды и кипятят раствор 10 мин для удаления сернистого газа SO_2 Содержимое колбы Къельдаля переводят с помощью 30 мл HCl (1 1) в коническую колбу вместимостью 500 мл, разбавляют водой до 150 мл, нагревают до 60—70 °C прибавляют 2 капли 0,1 %-ного раствора метилового оранжевого (или 0 2 %-ного раствора метилового красного в смеси этанола с водой 60 40) и медленно титруют Sb^{3+} 0 1 н раствором бромата калия $KBrO_3$ до исчезновения розового окрашивания 1 мл 0,1 н раствора бромата калия $KBrO_3$ соответствует 6,088 мг сурьмы

ТАЛЛИЙ

Определение Tl^+ в растворе

Перманганатометрический метод

Ход анализа Готовят раствор пробы, содержащий 6—100 мг Tl^+ 1,2 н HCl (60 мл HCl 1 1) и не имеющий мешающих элементов Добавляют к раствору 3 г измельченного в порошок фторида натрия NaF (или раствор содержащий 7 г дигидрата фторида калия $KF \cdot 2H_2O$) Титруют 0,02 н раствором перманганата калия $KMnO_4$ без подогревания до появления слабого розового окрашивания Во время титрования может появиться слабо коричневое окрашивание, но конец титрования хорошо определяется Уравнение реакции

$$2Tl^+ + MnO_4^- + 8H^+ = 2Tl^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

1 мл 0 02 н раствора $KMnO_4$ соответствует 2 044 мг таллия Ошибка определения составляет ±0 001 %

Цериметрический метод

Ход анализа. К раствору, содержащему ~100 мг таллия Tl^+, добавляют 10 мл концентрированной HCl и разбавляют до 200 мл водой. Нагревают до 50 °С, добавляют 10 мл 0,005 М раствора иодмонохлора ICl, 1 каплю 0,025 М раствора ферроина и титруют 0,1 н. раствором сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ до перехода окраски из желто-коричневой в зеленую.

Уравнение реакции

$$Tl^+ + 2Ce^{4+} = Tl^{3+} + 2Ce^{3+}$$

1 мл 0,1 н. раствора сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ соответствует 10,22 мг таллия. Определению мешают Cu, Fe, Cd, Bi, Sn, Pb, Hg, Zn, As, Sb и Cr.

Броматометрический метод

Ход анализа. Слабокислый раствор (0,2—0,5 н. HCl), содержащий 0,10—0,12 г Tl^+, титруют 0,1 н. раствором бромата калия $KBrO_3$ после добавления 1—2 капель 0,1 %-ного раствора метилового оранжевого до обесцвечивания. Уравнение реакции

$$3TlNO_3 + KBrO_3 + 6HNO_3 = 3Tl(NO_3)_3 + KBr + 3H_2O$$

1 мл 0,1 н. раствора бромата калия $KBrO_3$ соответствует 10,22 мг таллия.

ТЕЛЛУР

Определение теллуристой кислоты H_2TeO_3

Дихроматометрический метод

Ход анализа. К раствору, содержащему 60—160 мг теллура в виде H_2TeO_3 и 20 мл концентрированной HCl, добавляют 15 мл концентрированной H_2SO_4 и 3 г сульфата марганца $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, растворенные в воде. Разбавляют до 100 мл водой, охлаждают до комнатной температуры и вводят пипеткой 25,0 мл 0,1 н. раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Через 15 мин титруют избыток дихромата 0,1 н. раствором сульфата железа (II) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ или 0,1 н. раствором соли Мора, добавляя 2 капли 0,025 М раствора ферроина. Переход окраски из желто-зеленой в коричневую вполне отчетлив.

Вместо ферроина можно применять 2 капли 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты в 0,2 %-ном растворе карбоната натрия Na_2CO_3. Переход окраски из бледно-голубой в красную. Погрешность метода ±2 %. Селенистая кислота не мешает титрованию. Уравнение реакции

$$3\,TeO_3^{2-} + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ = 3TeO_4^{2-} + 2Cr^{3+} + 4H_2O$$

1 мл 0,1 н. раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ соответствует 6,380 мг Te или 8,780 мг TeO_3^{2-}.

Иодометрический метод

Ход анализа. К нейтральному раствору теллуристой кислоты H_2TeO_3 добавляют 5 мл 1 %-ного водного раствора гуммиарабика (защитный коллоид) и 5 мл концентрированной фосфорной кислоты H_3PO_4, разбавляют водой до 60 мл и прибавляют 2—3 г фосфорноватистокислого натрия (гипофосфита) $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ (восстановитель). Раствор нагре-

вают до кипения и охлаждают. При приближении к температуре кипения раствор сразу темнеет, если теллура много, то раствор становится почти черным. После охлаждения к раствору добавляют 150 мл воды и титруют 0,01 н раствором иода. По мере титрования раствор просветляется. Когда он станет бледно-коричневым, добавляют 4 мл четыреххлористого углерода и слабо взбалтывают. Водная фаза обесцвечивается, а слой тетрахлорида углерода окрашивается в коричневый цвет. Осторожно продолжают титрование, сильно взбалтывая раствор после каждого добавления раствора иода, пока не исчезнет коричневое окрашивание и следующая капля иода не окрасит тетрахлорид углерода в очень слабый розовый цвет.

Титруются хорошо 0,5—10 мг теллура. Кислотность должна соблюдаться точно. Если кислотность слишком велика, то часть фосфорноватистой кислоты будет окисляться иодом, если кислотность в растворе мала, то часть теллура окажется неокисленной. 1 мл 0,01 н раствора иода соответствует 0,3190 мг теллура.

Определение теллура в теллуридах кадмия, цинка и ртути

Дихроматометрический метод

Ход анализа. Растворяют 0,1 г теллура в 10 мл концентрированной H_2SO_4 при нагревании на плитке с закрытой спиралью. После охлаждения добавляют осторожно 50 мл воды, затем 25,0 мл 0,05 н раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ и оставляют на 10—15 мин. Вводят 5 мл концентрированной фосфорной кислоты H_3PO_4, 2—3 капли 0,1 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты и титруют обратно 0,05 н раствором соли Мора до перехода красно-фиолетовой окраски в чисто-зеленую. 1 мл 0,05 н раствора дихромата калия соответствует 1,595 мг Te.

Определение теллуровой кислоты H_2TeO_4

Иодометрический метод

Ход анализа. Анализируемый образец помещают в колбу с газоотводной трубкой, добавляют 20 мл концентрированной HCl или HBr и нагревают до кипения. Выделяющийся свободный хлор или бром поглощают пропусканием газов через 30 %-ный водный раствор иодида калия KI в колбе-приемнике. Выделившийся свободный иод I_2 титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, добавляя в конце титрования 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Титруют до исчезновения синего окрашивания. Уравнения реакций:

$$TeO_4^{2-} + 2Cl^- + 2H^+ = TeO_3^{2-} + Cl_2 + H_2O,$$

$$2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2$$

Селеновая кислота H_2SeO_4 титруется совместно. 1 мл 0,1 н раствора тиосульфата соответствует 6,380 мг Te или 9,580 мг TeO_4^{2-}.

ТИТАН

Определение Ti (III или IV) в растворе

Перманганатометрический или дихроматометрический метод

Ход анализа. Раствор, содержащий ~0,1 г солей титана (III или IV) в 5 %-ной H_2SO_4 (или HCl) пропускают через редуктор Джонса с

амальгамированным цинком. Элюат собирают в колбу, содержащую 25 мл 40 %-ного раствора сульфата железа (III) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ с 2 н. H_2SO_4. Титруют восстановленное в растворе Fe^{2+} 0,1 н. раствором перманганата калия $KMnO_4$ до появления слабого розового окрашивания. Уравнения реакций:

$$2Ti^{4+} + Zn = 2Ti^{3+} + Zn^{2+},$$

$$Ti^{3+} + Fe^{3+} = Ti^{4+} + Fe^{2+}.$$

Для удаления органических веществ раствор предварительно выпаривают с концентрированной HNO_3, а затем с концентрированной H_2SO_4 до выделения густых белых паров H_2SO_4. Мешают As, Cr, Fe, Mo, Nb, Sb, Sn, U, V и W. 1 мл 0,1 н. раствора перманганата калия $KMnO_4$ соответствует 4,790 мг Ti или 7,990 мг TiO_2.

Для титрования 0,1 н. раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ в колбу-приемник к раствору сульфата железа (III) [25 мл 40 %-ного раствора $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$] добавляют 10 мл 4 н. раствора H_2SO_4 или HCl, 5 мл концентрированной фосфорной кислоты H_3PO_4, воды до 200 мл, 6—8 капель 0,2 %-ного раствора дифениламиносульфоната натрия (или 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4). Титруют до перехода зеленой окраски в фиолетовую. 1 мл 0,1 н. раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ соответствует 4,790 мг Ti или 7,990 мг TiO_2.

Определение титрованием ионом Fe^{3+}

Ход анализа. Раствор, содержащий 0,05—0,10 г солей титана в 5 %-ной H_2SO_4, пропускают через редуктор Джонса, заполненный электролитическим кадмием. Элюат собирают в колбу-приемник с подводкой для пропускания диоксида углерода CO_2. К элюату добавляют 10—15 капель насыщенного раствора роданида аммония NH_4SCN и титруют 0,1 н. раствором железо-аммонийных квасцов $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ до появления красного окрашивания. Уравнения реакций:

$$2Ti^{4+} + Cd = 2Ti^{3+} + Cd^{2+},$$

$$Ti^{3+} + Fe^{3+} = Ti^{4+} + Fe^{2+}.$$

Удаление органических веществ и мешающие элементы указаны выше. 1 мл 0,1 н. раствора железо-аммонийных квасцов соответствует 4,790 мг Ti или 7,990 мг TiO_2.

Броматометрический метод

Ход анализа. К раствору объемом ~150 мл, содержащему ~0,1 г соли Ti (III или IV), добавляют 1 г сухой винной кислоты, 0,5 г ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и взбалтывают до их растворения. Нейтрализуют раствор добавкой по каплям концентрированного NH_4OH до появления слабой белой мути $TiO(OH)_2$. Добавляют 3 мл ледяной уксусной кислоты, нагревают до 60 °C и добавляют 3 %-ный раствор *о*-оксихинолина. Раствор с осадком нагревают 10 мин до кипения, осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 3 и промывают сначала горячей водой, затем холодной. Осадок на фильтре растворяют в 2 ч. HCl, этой же кислотой промывают фильтр и титруют в растворе эквивалентное количество высвободившегося оксихинолина 0,1 н. раствором бромид-бромата калия $KBrO_3 + KBr$, добавляя 1—2 капли 0,2 %-ного раствора метилового красного. Титруют до перехода красного окрашивания в желтое. После этого добавляют избыток 1—2 мл раствора бромид-бромата, ~1 г сухого иодида калия KI и титруют выделившийся иод обратным методом 0,1 н. раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ до обесцвечивания в присутствии 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

Уравнения реакций

$$C_9H_7ON + 2Br_2 = C_9H_5ONBr_2 + 2HBr,$$

$$Br_2 + 2I^- = I_2 + 2Br^-$$

1 мл 0,1 н раствора бромид-бромата $KBrO_3+KBr$ соответствует 0,5988 мг титана

Растворы

Бромидбромат $KBrO_3+KBr$, 0,1 н Растворяют 2,7835 г перекристаллизованного и высушенного при 180 °С бромата калия $KBrO_3$ в 100 мл воды в мерной колбе вместимостью 1 л Добавляют 12 г бромида калия KBr, растворяют их и разбавляют раствор до метки

о-Оксихинолин 3 %-ный 1 Готовят в этаноле или в ацетоне Раствор устойчив не более 10 сут

2 Ацетатный раствор Растворяют 3 г реактива в небольшом объеме ледяной уксусной кислоты CH_3COOH Добавляют к раствору концентрированный аммиак до появления мути которую устраняют добавлением разбавленной CH_3COOH Срок хранения таких растворов не ограничен

Определение титана в ильменитовых концентратах

Титрование раствором железоаммонийных квасцов

Ход анализа Навеску ~0,2 г ильменитового концентрата тщательно перемешивают тонкой стеклянной палочкой в фарфоровом тигле с 5 г пиросульфата калия $K_2S_2O_7$ и сплавляют смесь в муфельной печи при 800—850 °С в течение 10—20 мин После охлаждения плав растворяют в разбавленной HCl (1 4) и переводят в коническую колбу вместимостью 500 мл Добавляют 2 г гранулированного металлического алюминия (восстановитель), накрывают колбу часовым стеклом и умеренно нагревают до кипения Объем раствора до восстановления должен составлять ~200 мл

После полного растворения алюминия (прекращения выделения пузырьков водорода) колбу снимают с плитки добавляют 0,01 г сухого карбоната натрия Na_2CO_3 Обмывают часовое стекло и горло колбы водой, закрывают колбу резиновой пробкой с отверстием, в которое вставлена стеклянная трубка для выхода газов Колбу охлаждают, пробку убирают, добавляют 10 мл 10 %-ного раствора роданида аммония и титруют 0,1 н раствором железоаммонийных квасцов до появления слабого красного (или бурого) окрашивания Температура раствора должна быть в пределах 18—20 °С

Параллельно проводят холостой опыт со всеми применяемыми реактивами, проводя его через все стадии анализа Расход миллилитров 0,1 н раствора железоаммонийных квасцов на холостой опыт вводят как поправку в титрование пробы (со знаком минус) 1 мл 0 1 н раствора железоаммонийных квасцов соответствует 7 990 мг диоксида титана TiO_2

Определение титана в диоксиде титана

Титрование раствором сульфата железа (III)

Ход анализа Растворяют 0 2 г диоксида титана в 10 мл концентрированной H_2SO_4 с добавлением 4 г сухого сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$.

После охлаждения добавляют 100 мл разбавленной H_2SO_4 (1:5) и хорошо взбалтывают.

Отдельно через другую коническую колбу вместимостью 750 мл пропускают диоксид углерода CO_2, пока из колбы не будет вытеснен воздух, вводят в колбу 4—5 г порошка чистого железа и снова пропускают сильный ток CO_2 в течение 10 мин. Переводят в эту колбу приготовленный раствор соли титана, добавляют 20 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1). После прекращения выделения пузырьков водорода смесь периодически взбалтывают 5—10 мин. Осторожно нагревают до кипения, перемешивают и кипятят до растворения всех твердых веществ; нагревание продолжают еще 5 мин. Охлаждают под струей воды, сохраняя в колбе атмосферу CO_2, добавляют 10 мл 5%-ного раствора роданида калия KSCN и титруют 0,1 н. раствором сульфата железа (III) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ или раствором железоаммонийных квасцов до появления неисчезающего красного окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора соли железа (III) соответствует 7,990 мг диоксида титана TiO_2.

Этой методикой можно определять титан в присутствии ниобия и тантала, добавляя в раствор винной кислоты (более 25%) и восстанавливая титан амальгамой цинка; при этом восстанавливается только титан.

Определение титана в ферротитане

Титрование раствором железоаммонийных квасцов

Ход анализа. Помещают 0,3 г ферротитана в колбу вместимостью 100 мл, добавляют 30 мл смеси кислот [600 мл H_2SO_4 (1:1), 150 мл концентрированной HNO_3 и 100 мл концентрированной HCl] и нагревают до растворения навески. Раствор выпаривают до выделения белых паров H_2SO_4. После охлаждения добавляют 50 мл HCl (1:1) и нагревают до растворения солей. Нерастворимый остаток отфильтровывают через фильтр «белая лента» в стакан вместимостью 500 мл и промывают 8—10 раз разбавленной HCl или H_2SO_4 (1:20). Фильтрат сохраняют. Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, сушат, озоляют и прокаливают при 550—600 °C. После охлаждения остаток смачивают 2—3 каплями воды, прибавляют 4—5 капель концентрированной H_2SO_4, 5—6 капель концентрированной фтористоводородной кислоты HF и выпаривают досуха. Остаток прокаливают при 550—600 °C, охлаждают и сплавляют с 1—1,5 г пиросульфата калия $K_2S_2O_7$. Плав выщелачивают разбавленной H_2SO_4 (1:20) при нагревании. Полученный раствор присоединяют к основному фильтрату. К объединенному раствору прибавляют 50 мл концентрированной HCl, 30 мл H_2SO_4 (1:4) и воды до 250 мл. После перемешивания добавляют 8—10 г амальгамированного цинка (или гранулированного металлического алюминия), умеренно нагревают (60—70 °C) в течение 50 мин до появления фиолетовой окраски, затем дают стоять на более горячей плите еще 30 мин.

Восстановленный раствор быстро фильтруют через воронку с тампоном из стеклянной ваты в колбу вместимостью 700 мл, в которую влито 15 мл раствора роданида аммония NH_4SCN (400 г/л) и 5 мл насыщенного раствора хлорида аммония NH_4Cl. Воронку с ватой промывают 6—8 раз горячей кипяченой водой и тут же титруют 0,05 н. раствором железоаммонийных квасцов (или раствором хлорного железа) до появления неисчезающей красно-коричневой окраски.

Сплавы ферротитана содержат 20—27% титана. 1 мл 0,05 н. раствора железоаммонийных квасцов (или хлорида железа) соответствует 2,395 мг титана.

ТОРИЙ

Определение Th^{4+} в растворе

Перманганатометрический метод

Ход анализа. Раствор, содержащий 0,12 г тория (IV) в 10 мл 1 н HNO_3, нагревают на водяной бане, прибавляют по каплям 5 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ и продолжают нагревание еще 1—2 ч. Дают постоять 3—4 ч при комнатной температуре, затем отфильтровывают выделившийся осадок оксалата тория через фильтр синяя лента и промывают разбавленной HNO_3 (1:10). Осадок растворяют на фильтре в горячей 2 н H_2SO_4, фильтр промывают той же кислотой, доводя раствор до объема ~100 мл и горячий раствор (90 °C) титруют 0,1 н раствором перманганата калия $KMnO_4$ до появления слабого устойчивого розового окрашивания.

1 мл 0,1 н раствора перманганата калия соответствует 5,801 мг тория.

Цериметрический метод

Ход анализа. Нейтральный раствор, содержащий ~0,3—0,4 г соли $Th(NO_3)_4$, *разбавляют водой до* ~150 мл. Добавляют 11 мл ледяной уксусной кислоты CH_3COOH и вводят 15 мл густой мацерированной фильтробумажной массы. Добавляют 1 мл 0,25 %-ного этанольного раствора дифенилкарбазида и приливают из бюретки раствор молибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (7,6 г/л) [для осаждения молибдата тория $Th(MoO_4)_2$] до появления интенсивной розовой окраски индикатора. Дают осадку осесть и проверяют полноту осаждения, добавляя еще несколько капель раствора осадителя. Смесь нагревают до кипения и горячую фильтруют через фильтр синяя лента ($d = 11$ см), собирая фильтрат в стакан вместимостью 400 мл. Осадок промывают 5—6 раз горячей разбавленной уксусной кислотой CH_3COOH (1:100).

Фильтр с осадком переносят в стакан, в котором проводилось осаждение, добавляют 25 мл концентрированной HCl, перемешивают до распада фильтра на волокна, затем приливают 75 мл воды. Нагревают до кипения, снова фильтруют от фильтробумажной массы через фильтр красная лента и промывают фильтр с осадком 5—6 раз горячей разбавленной HCl (1:100). После охлаждения до комнатной температуры фильтрат пропускают через редуктор Джонса, заполненный амальгамированным цинком. Элюат собирают в колбу-приемник вместимостью 500 мл, в которой находится 50 мл 10 %-ного раствора железоаммонийных квасцов, 2—3 мл концентрированной фосфорной кислоты H_3PO_4. Добавляют 2 капли 0,025 М раствора ферроина и титруют восстановленный ион Fe^{2+} 0,1 н раствором сульфата церия (IV) $Ce(SO_4)_2$. Переход окраски из розовой в бесцветную или светло-голубую.

1 мл 0,1 н раствора сульфата церия $Ce(SO_4)_2$ соответствует 5,801 мг тория.

Броматометрический метод

Ход анализа. К кислому раствору пробы добавляют 1 г гидроксиламина солянокислого $NH_2OH \cdot HCl$ и нагревают до обесцвечивания. Добавляют 2 капли 0,2 %-ного раствора метилового красного в этаноле (60:40) и разбавленный аммиак NH_4OH (1:1) до появления красно-желтой окраски. Раствор должен оставаться прозрачным. Добавляют ледяной уксусной кислоты CH_3COOH, чтобы ее концентрация составляла 2,5 %. Нагревают до кипения и добавляют по каплям 3 %-ный ацетатный раствор *о*-оксихинолина. Если после введения пятикратного количества

раствора осадителя осадка не образуется, то добавляют по каплям 30%-ный раствор ацетата аммония CH_3COONH_4. После полного осаждения тория с образованием оранжевого осадка состава $Th(C_9H_6ON)_4 \cdot (C_9H_7ON)$ добавляют еще 20 мл 30%-ного раствора ацетата аммония. После охлаждения осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 4 и промывают теплой водой 4—6 раз. Осадок на фильтре растворяют в горячей 2 н. HCl, собирая раствор в колбу для титрования. Добавляют к раствору 1—2 капли 0,2%-ного этанольного (60:40) раствора метилового красного и титруют 0,1 н. раствором бромид-бромата $KBrO_3 + KBr$ до перехода красной окраски в желтую.

Титруют бромированием эквивалентного количества *о*-оксихинолина по уравнению

$$C_9H_7ON + 2Br_2 = C_9H_5ONBr_2 + 2HBr$$

1 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата соответствует 1,4507 мг тория.

УРАН

Определение уранил-иона UO_2^{2+} в растворе

Перманганатометрический метод

Ход анализа. В коническую колбу вместимостью 500 мл с пробкой, имеющей клапан Бунзена, помещают 50 мл раствора, содержащего ~200 мг уранил-иона UO_2^{2+} в 6—8 н. H_2SO_4. В колбу спускают 5—6 г гранулированного металлического алюминия (или тонкой алюминиевой стружки 999), закрывают колбу пробкой и нагревают смесь до полного растворения алюминия. Раствор титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до появления слабого устойчивого розового окрашивания. Уравнения реакций

$$3UO_2^{2+} + 2Al + 12H^+ = 3U^{4+} + 2Al^{3+} + 6H_2O,$$

$$5U^{4+} + 2MnO_4^- + 2H_2O = 5UO_2^{2+} + 2Mn^{2+} + 4H^+$$

Алюминий количественно восстанавливает UO_2^{2+} до U^{4+}, в то время как кадмий или цинк в редукторе восстанавливают UO_2^{2+} до U (III и IV). Мешают ионы NO_3^-. 1 мл 0,1 н. раствора перманганата калия, $KMnO_4$, соответствует 11,91 мг U, 13,51 мг UO_2 или 14,05 мг U_3O_8.

Дихроматометрический метод

Ход анализа. К 50 мл раствора, содержащего 40—200 мг урана и ~9 н. свободной H_2SO_4, добавляют концентрированную HCl, чтобы ее концентрация в растворе достигла 3 н. Пропускают раствор через редуктор Джонса, заправленный гранулированным свинцом, собирая раствор в колбу, содержащую 10 мл 5%-ного раствора сульфата железа (III) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Редуктор промывают 5—6 раз порциями по 25 мл разбавленной HCl (1:15). К полученному раствору добавляют 10 мл концентрированной фосфорной кислоты H_3PO_4, 0,5 мл 1%-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 и титруют 0,05 н. раствором $K_2Cr_2O_7$ до появления фиолетового окрашивания.

Свинец восстанавливает уран до U^{4+}. Свинец в редукторе хранят покрытым 1 н. раствором HCl, содержащим 1% ионов Fe^{3+}. Перед применением редуктор промывают 6 раз порциями разбавленной HCl (1:15). 1 мл 0,05 н. раствора дихромата калия соответствует 5,953 мг урана.

Броматометрический метод

Ход анализа. Раствор соли урана нейтрализуют разбавленным аммиаком NH_4OH (1 : 1) до появления слабой мути. (Если раствор содержит тартрат-ионы, то мути может не появиться, тогда нейтрализацию проводят по индикатору до pH ~6.) Прибавляют 20—25 мл 20%-ного раствора ацетата аммония CH_3COONH_4, разбавляют раствор до 100—200 мл и нагревают до кипения. Затем по каплям при непрерывном перемешивании добавляют 4%-ный раствор *о*-оксихинолина в 1,5 н. растворе уксусной кислоты, пока не будет дан избыток его 4—5 мл (на каждые 10 мг урана требуется 0,5 мл раствора осадителя). Смесь перемешивают, пока осадок не станет кристаллическим. Затем по капле при перемешивании добавляют такой же объем 1 н. раствора аммиака, в каком был прибавлен раствор *о*-оксихинолина, таким образом, большая часть уксусной кислоты будет нейтрализована. Смесь кипятят 1—2 мин, затем охлаждают до 40 °С. Если содержание урана менее 10 мг, дают раствору постоять на водяной бане, пока жидкость над осадком не станет прозрачной, а затем охлаждают до 40 °С. Фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 4 и промывают осадок 50—150 мл горячего 0,04%-ного раствора *о*-оксихинолина. Осадок растворяют в 100—150 мл горячей 2н. HCl, добавляют 1—2 капли 0,2%-ного этанольного (60 : 40) раствора метилового красного и титруют 0,1 н. раствором бромид-бромата калия $KBrO_3+KBr$ до перехода красной окраски в желтую.

Полное осаждение достигается при pH 5,7—9,8. Состав осадка $UO_2(C_9H_5ON)_2 \cdot C_9H_7ON$. 1 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата соответствует 19,84 мг урана.

ФОСФОР (СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА)

Определение красного фосфора

Броматометрический метод

Ход анализа. Помещают ~0,1 г пробы в колбу, имеющую обратный холодильник, добавляют избыток 0,1 н. раствора бромата калия $KBrO_3$, 5—10 мл тетрахлорида углерода или хлороформа, 10 мл 4 н. раствора H_2SO_4 и воду до объема ~100 мл. Далее нагревают смесь с обратным холодильником на водяной бане в течение 1 ч или до полного исчезновения частичек красного фосфора. Отделяют колбу от обратного холодильника и осторожно кипятят ее содержимое для удаления брома из органического растворителя. Пропускают воздух в течение нескольких минут через раствор для уверенности в полноте удаления брома. После охлаждения до комнатной температуры добавляют 10 мл 20%-ного раствора иодида калия KI, дают постоять 10 мин, разбавляют до 200 мл водой и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до полного обесцвечивания слоя органического растворителя. 1 мл 0,1 н. раствора бромата калия $KBrO_3$ соответствует 0,6195 мг фосфора.

Фосфор окисляется броматом в 0,5 н. растворе H_2SO_4 по уравнению

$$2P + 2BrO_3^- + 2H_2O = 2H_2PO_4^- + Br_2$$

Избыток бромата определяется иодометрически. Желтый фосфор этой методикой определяться не может.

Определение фосфористой кислоты и фосфитов

Иодометрический метод

Ход анализа. 1. Раствор пробы, содержащий ~0,15 г фосфористой кислоты или фосфита, помещают в коническую колбу с притертой пробкой, осторожно нейтрализуют и прибавляют 50 мл 0,2 М раствора бикарбоната натрия $NaHCO_3$, насыщенного диоксидом углерода CO_2. Приливают точно отмеренный объем 0,1 н. раствора иода (с избытком ~10 мл), дают постоять 45—60 мин. Избыток иода титруют 0,1 н. раствором арсенита натрия $NaAsO_2$ до обесцвечивания, в присутствии 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Уравнение реакции

$$H_3PO_3 + I_2 + H_2O = H_3PO_4 + 2HI$$

1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 4,100 мг фосфористой кислоты H_3PO_3.

2. К анализируемому раствору фосфита (~0,15 г) добавляют избыток 0,1 н. раствора иода I_2. Добавляют 5 мл 2 н. раствора бората аммония (в 170 мл 10 %-ного раствора аммиака NH_4OH растворяют 20 г борной кислоты H_3BO_3 и разбавляют водой до 1 л). Через 15 мин добавляют 10 мл 2 н. раствора HCl и титруют обратным методом избыток иода 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. 1 мл 0,1 н. раствора иода соответствует 4,100 мг фосфористой кислоты или 3,800 мг фосфита.

Определение фосфата

Перманганатометрический метод

Ход анализа. К слабоуксуснокислому раствору, содержащему ~0,1 г HPO_4^{2-}, добавляют 20 мл 2 н. раствора уранил ацетата $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. Осаждается уранил фосфат аммония

$$Na_2HPO_4 + CH_3COONH_4 + UO_2(CH_3COO)_2 = \downarrow UO_2NH_4PO_4 +$$
$$+ 2CH_3COONa + CH_3COOH$$

Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 4, промывают 4—5 раз 2 н. раствором ацетата аммония и на фильтре растворяют в 6 н. горячем растворе H_2SO_4, промывают фильтр той же кислотой, доводя объем раствора до ~200 мл. Спускают в раствор ~ 6 г гранулированного металлического алюминия и растворяют их полностью, в конце при слабом нагревании. При этом уранил-ион UO_2^{2+} восстанавливается до U^{4+}. Титруют ион U^{4+}, эквивалентный количеству фосфата, 0,1 н. раствором перманганата калия $KMnO_4$ до появления устойчивого слабого розового окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$ соответствует 4,749 мг PO_4^{3-}.

Определение фосфора в железных сплавах

Навеску сплава растворяют в кислотах-окислителях (азотной кислоте, царской водке, иногда с обработкой перманганатом калия). При этом фосфор, в каком бы виде он ни находился в сплаве, окисляется до фосфата. Например

$$3Fe_3P + 41HNO_3 = 3H_3PO_4 + 9Fe(NO_3)_3 + 14NO + 16H_2O$$

Фосфат-ион выделяют в осадок в виде комплексной аммонийной соли молибденофосфорной гетерополикислоты желтого цвета

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 = (NH_4)_3(PMo_{12}O_{40}) +$$

$$+ 21NH_4NO_3 + 12H_2O$$

Осадок растворяют в избытке титрованного раствора гидроксида натрия $NaOH$ и титруют его остаток титрованным раствором азотной кислоты HNO_3.

Ход анализа. Помещают 2 г стружки чугуна или сплава железа в коническую колбу вместимостью 500 мл и растворяют ее в 40—50 мл HNO_3 (1 : 1) без подогревания, добавляя кислоту порциями по 10 мл в вытяжном шкафу. По окончании бурной реакции колбу накрывают часовым стеклом и умеренно нагревают до прекращения выделения бурого оксида азота NO_2, что указывает на окончание растворения навески. В нерастворимом остатке могут быть графит, карбиды и кремниевая кислоты.

Если растворение протекает замедленно (при повышенном содержании кремния и титана), то добавляют несколько капель концентрированной фтористоводородной кислоты HF или немного сухого фторида аммония NH_4F. К полученному раствору добавляют 3—4 мл 4 %-ного раствора перманганата калия $KMnO_4$ для окисления низших оксидов фосфора и кипятят до выделения бурого осадка гидрата диоксида марганца $MnO(OH)_2$; окраска перманганата должна исчезнуть. К горячему раствору добавляют по каплям 15 %-ный раствор нитрита калия KNO_2 до растворения осадка $MnO(OH)_2$ и получения прозрачного раствора.

После охлаждения раствор нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до появления неисчезающей мути гидроксида железа $Fe(OH)_3$, которую растворяют добавлением нескольких капель азотной кислоты HNO_3 (1 : 1). Раствор нагревают до 50—60 °С, добавляют 5 мл концентрированной HNO_3, 30—40 мл 30 %-ного раствора нитрата аммония NH_4NO_3 и 40—50 мл нагретого (~50 °С) 7,5 %-ного раствора молибдата аммония в HNO_3 (1 : 1) и 2—3 капли концентрированного аммиака для образования центров кристаллизации осадка.

Смесь взбалтывают в течение 2—3 мин и оставляют в покое на 2—3 ч в теплом месте (~40 °С) или без подогревания до следующего дня. Желтый осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента» с фильтробумажной массой. Раствор сначала декантируют, затем промывают осадок в колбе 2—3 раза смесью равных объемов 3 %-ной HNO_3 и 6 %-ного раствора KNO_3, осадок переводят на фильтр и промывают его и колбу той же смесью до удаления иона Fe^{3+} (проба с раствором NH_4SCN). После этого колбу и осадок промывают 5—6 раз холодным 5 %-ным раствором KNO_3 или 10 %-ным раствором Na_2SO_4 до полного удаления азотной кислоты (проба 10—15 капель промывной жидкости с 1—2 каплями 0,1 н. раствора $NaOH$ и 1 каплей 1 %-ного раствора фенолфталеина). При неполном отмывании Fe^{3+} и HNO_3 результаты будут завышенными.

Осадок фосформолибдата аммония вместе с фильтром переносят в ту же колбу, в которой производилось осаждение, добавляют 20—25 мл воды (без CO_2), 2—3 капли 1 %-ного этанольного (70 : 30) раствора фенолфталеина и из бюретки 25,0—30,0 мл титрованного раствора гидроксида натрия. Раствор окрашивается в яркий красно-малиновый цвет. Колбу закрывают резиновой пробкой и взбалтывают содержимое до растворения желтого осадка и измельчения фильтра до волокнистой массы. Если окраска раствора исчезла (что указывает на недостаток раствора

$NaOH$), то добавляют еще 5,0—10,0 мл раствора $NaOH$ до появления устойчивого красно-малинового окрашивания и перемешивают еще 1—2 мин. Пробку вынимают, ополаскивают ее и горло колбы водой, не содержащей CO_2, и тут же титруют избыток раствора $NaOH$ титрованным раствором HNO_3 до полного исчезновения красно-малинового окрашивания.

Растворы

Азотная кислота, титрованный раствор. В бутыль вместимостью 10 л отбирают 50 мл концентрированной HNO_3 и разбавляют водой до 10 л. Раствор хорошо перемешивают и устанавливают коэффициент соотношения K титрованного раствора HNO_3 к раствору $NaOH$. Для этого отбирают 25,0 мл титрованного раствора $NaOH$ и титруют его раствором HNO_3 с фенолфталеином до обесцвечивания.

Гидроксид натрия, титрованный раствор. Осторожно растворяют 33 г гидроксида натрия в фарфоровом стакане в 1 л воды. После охлаждения раствор переводят в бутыль вместимостью 10 л и добавляют 9 л воды. К раствору добавляют 3—5 мл 1 %-ного раствора гидроксида бария $Ba(OH)_2$ для осаждения карбонат-иона CO_3^{2-}, перемешивают и дают стоять 3—4 сут. Раствор осторожно, не взмучивая осадка, сливают через сифон в другую бутыль. Титр раствора $NaOH$ устанавливают по подходящему стандартному образцу чугуна или стали (или ферросплава) и вычисляют титр по формуле

$$T_{NaOH \cdot P} = a_P\, g / [100\,(v - v_1 K)]\,,$$

где a_P — процентное содержание фосфора в стандартном образце, g — навеска стандартного образца, г, v — количество раствора $NaOH$, взятое для растворения осадка, мл; v_1 — количество раствора HNO_3, израсходованное на титрование избытка раствора $NaOH$, мл; K — соотношение между эквивалентными объемами $NaOH$ и HNO_3 при их взаимном титровании.

Молибдат аммония, 7,5 %-ный. Растворяют 150 г тонко растертого молибдата аммония в 1 л горячей воды (60—70 °С). К мутному раствору добавляют аммиак до просветления. Раствор охлаждают и небольшими порциями вливают при непрерывном размешивании в 1 л разбавленной HNO_3 (1 : 1), но не наоборот!

При добавлении первых порций раствора молибдата аммония к азотной кислоте выпадает белый осадок молибденовой кислоты, растворяющийся при помешивании. Если после смешивания растворов выпадает белый творожистый осадок, не растворяющийся при перемешивании, то реактив не пригоден к употреблению.

Хорошо перемешав раствор, дают ему отстояться 8—10 сут и отфильтровывают желтый осадок. Горло склянки закрывают опрокинутым стаканчиком с ватой, а не пробкой.

ФТОР

Определение иона F^- в растворе

Перманганатометрический метод

Ход анализа. В уксуснокислом растворе, содержащем ~0,1 г фторид-иона, осаждают фторид кальция CaF_2 добавлением 40,0—50,0 мл 0,1 н. раствора ацетата кальция $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$

$$2NaF + Ca(CH_3COO)_2 = \downarrow CaF_2 + 2CH_3COONa$$

Раствор с осадком переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Осадку дают осесть и отбирают пипеткой 50,0 мл прозрачного раствора в стакан. К раствору добавляют 2 мл HCl (1 : 1), 3 г сухого оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$. Нагревают смесь до 70 °C и добавляют по каплям аммиак NH_4OH (1 : 1) при размешивании до перехода цвета индикатора метилового красного из красного в желтый.

$$Ca(CH_3COO)_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = \downarrow CaC_2O_4 + 2CH_3COONH_4$$

Кристаллическому осадку дают 1 ч отстояться. Декантируют раствор через стеклянный фильтр № 4, промывают осадок 2—3 раза декантацией 2 %-ным раствором оксалата аммония, затем переводят на фильтр и промывают до отрицательной реакции на Cl^--ион (проба с раствором $AgNO_3$). После этого промывают 2 раза этанолом.

Осадок растворяют на фильтре горячей разбавленной H_2SO_4 (1 : 1), промывают фильтр 2 н. раствором H_2SO_4, доводят объем до 100 мл, нагревают до 80 °C и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия $KMnO_4$ до появления слабого фиолетового окрашивания.

1 мл 0,1 н. раствора ацетата кальция $Ca(CH_3COO)_2$ соответствует 3,800 мг фтора. Титр раствора ацетата кальция устанавливают по образцу, например фторида натрия NaF — по прописи ведения анализа.

ХЛОР (СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРА)

Определение свободного хлора

Иодометрический метод

Ход анализа. В коническую колбу вместимостью 250 мл отбирают 20,0 мл исследуемой питьевой воды, добавляют 10 мл 10 %-ного раствора иодида калия KI, 3—5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала, перемешивают и титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания. 1 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 0,3546 мг свободного хлора Cl_2. Уравнение реакции:

$$Cl_2 + 2KI = 2KCl + I_2$$

Совместно титруются бром Br_2 и иод I_2. Окислители также мешают титрованию.

Определение гипохлорит-ионов ClO^- или хлорноватистой кислоты HClO

Иодометрический метод

Ход анализа. В коническую колбу с притертой пробкой отбирают 50,0—100,0 мл анализируемой сточной воды, вводят 0,5 г сухого иодида калия KI и добавляют 10 мл 30 %-ного раствора уксусной кислоты CH_3COOH. Через 5 мин титруют выделившийся иод 0,01 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Титруют до обесцвечивания. Уравнение реакции:

$$ClO^- + 2I^- + 2H^+ = Cl^- + I_2 + H_2O$$

1 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 0,2573 мг гипохлорита ClO^-.

Определение хлорат-иона ClO_3^-

Броматометрический метод

Ход анализа. В коническую колбу отбирают 100,0 мл анализируемой сточной воды, прибавляют 50,0 мл 0,01 н. раствора арсенита натрия $NaAsO_2$, 0,05 г сухого бромида калия KBr и концентрированную HCl (1 мл на 7 мл жидкости). Раствор кипятят при слабом нагревании, закрыв колбу воронкой. После охлаждения жидкости до 60 °С добавляют 2—3 капли 0,1 %-ного раствора метилового оранжевого и медленно титруют избыток арсенита 0,01 н. раствором бромата калия $KBrO_3$ при непрерывном размешивании до исчезновения розовой окраски.

Уравнение реакции с арсенитом

$$3NaAsO_2 + ClO_3^- + 3H_2O = 3H_2AsO_4^- + Cl^- + 3Na^+$$

Уравнение реакции с броматом калия

$$3NaAsO_2 + BrO_3^- + 3H_2O = 3H_2AsO_4^- + Br^- + 3Na^+$$

1 мл 0,01 н. раствора бромата калия $KBrO_3$ соответствует 0,1391 мг хлорат-иона ClO_3^-.

Иодометрический метод

Ход анализа. Раствор пробы помещают в колбу с притертой пробкой, добавляют к раствору 1 г сухого бромида калия KBr и 20 мл концентрированной HCl, дают постоять 10 мин закрытым пробкой. Добавляют 30 мл 0,2 н. раствора иодида калия KI, разбавляют раствор до 100 мл и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. В конце титрования добавляют 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют синий раствор до обесцвечивания. Уравнение реакции

$$ClO_3^- + 6Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + Cl^- + 3H_2O$$

1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 1,391 мг хлорат-иона ClO_3^-.

ХРОМ

Определение иона Cr^{3+}

Перманганатометрический метод

Ход анализа. К раствору, содержащему Cr^{3+}, 2 н. H_2SO_4 и 0,15 н. HNO_3, добавляют 3 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ (катализатор), 20 мл 20 %-ного раствора персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ и кипятят 10 мин до разрушения $S_2O_8^{2-}$ (прекращения выделения пузырьков). Если появилась окраска MnO_4^-, то добавляют 5 мл 3 н. раствора HCl и снова кипятят 10 мин (для разрушения иона MnO_4^-).

Добавляют к раствору избыток 0,1 н. раствора соли Мора до исчезновения оранжевого (или желтого) окрашивания и появления зеленого цвета раствора и сверх того еще 5 мл. Титруют обратно избыток ионов Fe^{2+} 0,1 н. раствором перманганата калия (при отсутствии Cl^-) до слабого розового окрашивания.

В присутствии ионов Cl^- добавляют 25 мл разбавленной H_3PO_4 (3 : 20), 5—6 капель 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 и титруют 0,1 н. раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ до перехода светло-зеленого окрашивания в сине-фиолетовое. Уравнение реакции окисления

$$2Cr^{3+} + 3S_2O_8^{2-} + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 6SO_4^{2-} + 14H^+$$

Уравнение реакции титрования

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Нерастворимые соединения сплавляют с пероксидом натрия Na_2O_2, затем раствор кипятят до разрушения пероксида в кислой среде. Добавление фосфорной кислоты H_3PO_4 подавляет мешающий цвет иона Fe^{3+}. Мешает вольфрам даже в небольших количествах. Эквивалент 0,1 н. раствора перманганата или дихромата калия составляет, мг: Cr — 1,733, Cr_2O_3 — 2,533, CrO_4^{2-} — 3,866, $Cr_2O_7^{2-}$ — 3,600 мг/мл.

Определение иона $Cr_2O_7^{2-}$ (или CrO_4^{2-})

Иодометрический метод

Ход анализа. К раствору, содержащему ~0,12—0,15 г $K_2Cr_2O_7$, добавляют 10—12 мл 10 %-ного (по объему) раствора H_2SO_4 и 5—7 мл 20 %-ного свежеприготовленного раствора иодида калия KI. Выдерживают смесь в темноте в течение 5—10 мин для завершения реакции, разбавляют водой до 200 мл и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. При достижении светло-желтого окрашивания добавляют 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и продолжают титрование по каплям до перехода синей окраски в светло-зеленую (цвет иона Cr^{3+}). Уравнение реакции

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 1,733 мг хрома или 3,600 мг $Cr_2O_7^{2-}$.

Определение хрома в легированных сталях

Персульфатно-серебряный метод

Ход анализа. Растворяют 0,5—2,0 г чугуна или стали, не содержащих ванадий, в 60 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 4) с добавлением 10 мл концентрированной H_3PO_4 в конической колбе вместимостью 500 мл. После растворения навески железо и карбиды окисляют добавкой по каплям концентрированной HNO_3 до прекращения вспенивания раствора. Выпаривают раствор до начала выделения белых паров H_2SO_4. После охлаждения смывают стенки стакана 10—20 мл воды и снова выпаривают до паров H_2SO_4. Колбу охлаждают и растворяют соли в 250—300 мл воды, добавляют 10 мл 0,25 %-ного раствора нитрата серебра $AgNO_3$, нагревают до кипения и осторожно добавляют 15—20 мл 25 %-ного раствора персульфата аммония, кипятят несколько минут. Появление малиновой окраски MnO_4^- указывает на полноту окисления хрома.

К кипящему раствору добавляют 5 мл 5 %-ного раствора хлорида натрия NaCl и кипятят до обесцвечивания иона MnO_4^-. После охлаж-

дения добавляют 60 мл разбавленной H_2SO_4 (1 4), 6 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты в 0,2 %-ном растворе карбоната натрия Na_2CO_3 и титруют 0,1 н раствором соли Мора до перехода сине-фиолетовой окраски раствора в зеленую (цвет иона Cr^{3+}) 1 мл 0,1 н раствора соли Мора соответствует 1,733 мг хрома

Определение ванадия и хрома в стали из одной навески

Определение феррометрически

Ход анализа В коническую колбу вместимостью 250 мл помещают ~0 1 г пробы стали и растворяют ее в 10—12 мл смеси кислот (к 500 мл воды приливают 160 мл концентрированной H_2SO_4, после охлаждения добавляют 120 мл концентрированной H_3PO_4 и разбавляют водой до 1 л) при слабом нагревании на песчаной бане под часовым стеклом После растворения навески (прекращения выделения пузырьков водорода) к горячему раствору добавляют ~1 мл концентрированной HNO_3 и продолжают нагревание до разрушения карбидов и нитридов Если темный осадок карбидов не растворился, то добавляют еще несколько капель HNO_3 и 2—3 мл концентрированной H_3PO_4, затем выпаривают раствор до начала выделения паров H_2SO_4 Дают парам H_2SO_4 выделяться 2—3 мин, но не более, так как могут образоваться труднорастворимые основные соли хрома

Трудноразложимые карбиды разлагают осторожным добавлением в период выделения паров H_2SO_4 нескольких порций сухого персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ или нитрата калия KNO_3 После добавления каждой порции колбу нагревают 2—3 мин Прозрачный раствор охлаждают на воздухе, затем под струей воды, и осторожно малыми порциями приливают 10—15 мл воды, каждый раз хорошо взбалтывая содержимое колбы После охлаждения раствора прибавляют по каплям 0 5 %-ный раствор перманганата калия взбалтывая содержимое колбы, до получения устойчивой в течение 2—3 мин слабой красно-фиолетовой окраски

На холоду перманганат калия окисляет ванадил-ион VO^{2+} до ванадат-иона VO_3^- Хром (III) при этом не окисляется Для разрушения избытка перманганат-иона добавляют по каплям на холоду 4 %-ный раствор щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ до исчезновения окраски Чтобы не допустить избытка щавелевой кислоты после добавления каждой капли раствора следует хорошо перемешивать и выжидать несколько секунд чтобы убедиться в отсутствии фиолетовой окраски

К раствору добавляют 10—15 мл воды, 2—3 капли, 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты в 0,2 %-ном растворе карбоната натрия и хорошо перемешивают 1—1,5 мин В присутствии ванадат-иона VO_3^- появляется малиново-красная окраска Через 2—3 мин титруют ванадат-ион 0,02 н раствором соли Мора до перехода окраски в чисто зеленую

Уравнение реакции

$$2HVO_3 + 2FeSO_4 + 3H_2SO_4 = 2VOSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$

1 мл 0,02 н раствора соли Мора соответствует 1,019 мг ванадия

Для определения хрома к оттитрованному раствору добавляют 50—60 мл воды, 5—6 капель 0,15 %-ного раствора сульфата серебра Ag_2SO_4 (катализатор), нагревают до 70—80 °C прибавляют 5—6 мл 10 %-ного раствора персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ и продолжают нагревание до умеренного кипения При этом ванадил-ион VO^{2+} окисляется до ва-

надат иона VO_3^-, Cr^{3+} окисляется до $Cr_2O_7^{2-}$, а Mn^{2+} до MnO_4^- Появляется малиновая окраска иона MnO_4^-, что свидетельствует о полноте окисления VO^{2+} и Cr^{3+} Если окраска иона MnO_4^- не появилась, то добавляют 8—10 мл 10 %-ного раствора персульфата аммония, 5—8 капель 0,15 %-ного раствора сульфата серебра и продолжают нагревание Если кислотность раствора слишком высока, то окисление марганца замедляется, в этом случае прибавляют 8—10 мл 10 %-ного раствора NaOH или аммиака и продолжают нагревание (кипячение)

После появления фиолетового окрашивания MnO_4^- кипятят еще 3—4 мин до разрушения избытка персульфата аммония Прекратив нагревание, добавляют к раствору 5—8 капель разбавленной HCl (1 3) или 8—10 капель 1 %-ного раствора хлорида натрия и снова кипятят до исчезновения окраски иона MnO_4^- Раствор должен быть желтым или оранжевым без розового оттенка Полноту удаления хлора проверяют мокрой полоской иодокрахмальной бумажки, поместив ее в выходящие из колбы пары, если бумажка не синеет то хлор удален полностью Раствор охлаждают в проточной воде, накрыв горло колбы стаканом Прибавляют к раствору 10 мл разбавленной H_2SO_4 (1 3), 2—3 капли 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты и хорошо перемешивают 15—30 с Раствор окрашивается в малиново-красный цвет Через 2—3 мин титруют 0,02 н раствором соли Мора, до перехода окраски в зеленую (ион Cr^{3+}) Уравнение реакции

$$H_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 6H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

1 мл 0,02 н раствора соли Мора соответствует 0,3466 мг хрома

Содержание хрома составляет 0,1—0,2 % в углеродистых, динамных и трансформаторных сталях, 1,5 % в конструкционных, 5—7 % в инструментальных, 12—30 % в нержавеющих и жаропрочных сталях, 60—70 % в феррохроме Содержание хрома в некоторых литейных чугунах составляет 1,5—3,5 %

Содержание ванадия составляет в конструкционных сталях 0,1—0,15 %, в инструментальных сталях 0,15—0,65 %, в быстрорежущих — 0,25—2,5 % Феррованадий содержит 35—40 % ванадия

Определение хрома в феррохроме (без ванадия)

Персульфатно серебряный метод

Ход анализа Помещают 0,2 г феррохрома в коническую колбу вместимостью 500 мл, добавляют 10 мл концентрированной H_2SO_4, 20 мл воды и нагревают смесь до растворения навески Прибавляют к раствору 2—3 капли концентрированной HNO_3 кипятят до удаления оксидов азота, затем выпаривают до начала выделения белых паров H_2SO_4

Если феррохром трудно растворим, то растворение проводят с добавлением 25 мл концентрированной хлорной кислоты $HClO_4$ После охлаждения к раствору осторожно добавляют 250—300 мл воды нагревают до растворения солей, добавляют 10 мл концентрированной H_3PO_4, 10 мл раствора нитрата серебра $AgNO_3$ (25 г/л) К нагретому до кипения раствору осторожно приливают 30 мл раствора персульфата аммония (400 г/л) и несколько минут кипятят При отсутствии марганца в сплаве полноту окисления контролируют добавлением 3—4 капель раствора сульфата марганца (1 г/л) После появления малинового окра

шивания иона MnO_4^- прибавляют 10 мл раствора хлорида натрия (50 г/л) и кипятят раствор до исчезновения малиновой окраски MnO_4^-. К охлажденному раствору добавляют 60 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 4), 6 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты в 0,2 %-ном растворе карбоната натрия Na_2CO_3. Титруют медленно 0,2 н. раствором соли Мора до перехода сине-фиолетового окрашивания в зеленое (ион Cr^{3+}).

Высокоуглеродистый феррохром разлагают сплавлением с пероксидом натрия. Для этого 0,2 г феррохрома смешивают в железном тигле с 3 г пероксида натрия Na_2O_2, смесь сверху покрывают еще 1 г пероксида натрия. Тигель помещают в муфельную печь и сплавляют сначала при умеренном нагревании, затем при 800—850 °С в течение 4—5 мин до получения жидкой легкоподвижной массы.

Охлажденный тигель помещают в стакан вместимостью 500 мл, добавляют 150 мл воды и накрывают стакан часовым стеклом для предотвращения разбрызгивания. После выщелачивания плава тигель вынимают и обмывают горячей водой над стаканом. Раствор с плавом кипятят 5—6 мин для разрушения пероксида водорода. После охлаждения осторожно добавляют 30 мл разбавленной H_2SO_4 (2 : 1) и нагревают до получения прозрачного раствора. Содержимое стакана переводят в коническую колбу вместимостью 500 мл, добавляют 150 мл воды, нагревают, добавляют 10 мл концентрированной H_3PO_4, 10 мл раствора нитрата серебра (25 г/л) и далее ведут анализ как описано выше.

1 мл 0,2 н. раствора соли Мора соответствует 3,466 мг хрома. Содержание хрома в феррохроме составляет 60—80 %.

Определение хрома в хромовых рудах и концентратах

Определение феррометрически

Ход анализа. (При содержании ванадия не более 0,05 %.) В коническую колбу вместимостью 500 мл помещают 0,05—0,2 г хромовой руды или концентрата, смачивают несколькими каплями воды, добавляют 10 мл концентрированной H_3PO_4, перемешивают, добавляют 20 мл концентрированной H_2SO_4, перемешивают и нагревают при частом перемешивании до растворения пробы.

После охлаждения раствора добавляют 300—350 мл воды и перемешивают. Добавляют 1 мл раствора сульфата марганца (1 г/л), 10 мл раствора нитрата серебра (1 г/л), 25 мл 25 %-ного раствора персульфата аммония и нагревают до появления малиновой окраски иона MnO_4^-. Раствор кипятят 12—15 мин (до прекращения выделения пузырьков кислорода), добавляют 10 мл раствора хлорида натрия (50 г/л) и кипятят до исчезновения малиновой окраски иона MnO_4^-.

После охлаждения добавляют к раствору 25 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 1). Раствор охлаждают, добавляют 5—6 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты в 0,2 %-ном растворе карбоната натрия и титруют 0,1 н. раствором соли Мора до перехода вишневой окраски раствора в зеленую.

Анализ руд и концентратов, содержащих более 0,05 % ванадия, ведут также, как описано выше, до момента исчезновения малиновой окраски иона MnO_4^- в растворе. Затем раствор охлаждают и вводят в него точно отмеренный объем 0,1 н. раствора соли Мора до изменения желтой окраски в зеленую и затем еще 5—6 мл избытка его. Избыток соли Мора оттитровывают 0,1 н. раствором перманганата калия до по-

явления слабой устойчивой в течение 1—2 мин розовой окраски. Ванадий при этом титрованию хрома не мешает.

1 мл 0,1 н. раствора соли Мора соответствует 1,733 мг хрома. Содержание хрома в рудах и концентратах составляет 10—65 %.

Определение хрома в сталях Р9, Р9К5, Р18, 20Х3МВФ

Определение феррометрически

Ход анализа. Растворяют 0,2—0,4 г стали в 40—50 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 4), добавляют 1—2 мл концентрированной HNO_3 и нагревают до полного растворения карбидов. Выпаривают раствор до появления паров H_2SO_4. После охлаждения добавляют 100 мл горячей воды, вводят 15 мл 5 %-ного раствора купферона (для осаждения ванадия) и дают стоять 10 мин. Раствор фильтруют через фильтр синяя лента, промывают холодной водой осадок, фильтр и колбу, в которой проводилось осаждение ванадия купфероном. Промывные воды присоединяют к основному фильтрату.

Прибавляют к фильтрату 5 мл 0,2 %-ного раствора нитрата серебра, 20 мл 25 %-ного раствора персульфата аммония и выдерживают на песчаной бане до окончания выделения пузырьков кислорода. Раствор при этом окрашивается в красно-фиолетовый цвет иона MnO_4^-. Раствор кипятят 3—5 мин для разрушения избытка персульфата аммония. Добавляют к раствору 2—5 мл насыщенного раствора хлорида аммония NH_4Cl и нагревают до полного разрушения окраски иона MnO_4^-. Раствор мутнеет и окрашивается в ярко-желтый цвет, его кипятят до полного осветления и коагуляции осадка AgCl на дне. После охлаждения добавляют 50—100 мл 9 н. раствора H_2SO_4, 8—10 капель 0,1 %-ного раствора *n*-арсонофенилантраниловой кислоты в 0,1 %-ном растворе карбоната натрия и титруют 0,1 н. раствором соли Мора или сульфата железа (II) до перехода красно-фиолетовой окраски раствора в сине-зеленую.

1 мл 0,1 н. раствора соли Мора (или $FeSO_4$) соответствует 1,733 мг хрома.

Определение хромового ангидрида CrO_3 в электролите горячего хромирования

Определение феррометрически

Ход анализа. Отбирают 10,0 мл электролита в мерную колбу вместимостью 250 мл и разбавляют водой до метки. Аликвотную часть 5,00 мл (0,2 мл исходного электролита) отбирают в коническую колбу вместимостью 500 мл, добавляют 200 мл воды, 2 капли 0,5 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4, 2 мл концентрированной H_3PO_4 и титруют 0,2 н. раствором соли Мора в 10 %-ном растворе H_2SO_4 до перехода синей окраски в зеленую.

Вместо дифениламина в качестве индикатора можно применять 2 капли 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты в 0,2 %-ном растворе карбоната натрия Na_2CO_3. В этом случае после введения 2 мл концентрированной H_3PO_4 добавляют еще 10 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 1). Переход окраски от красной к зеленой. 1 мл 0,2 н. раствора соли Мора соответствует 3,466 мг хрома или 6,599 мг хромового ангидрида CrO_3. Содержание хромового ангидрида в электролите горячего хромирования составляет 200—250 г/л.

Определение обратным титрованием

Ход анализа. Отбирают 5,00 мл (0,2 мл исходного раствора) разбавленного электролита (см. выше) в коническую колбу вместимостью 500 мл, добавляют 120 мл воды, 80 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 4) и 15,0 мл 0,2 н. раствора соли Мора. Окраска раствора должна измениться от желтой к зеленовато-голубой; если окраска раствора не изменилась, добавляют еще точно отмеренное количество миллилитров 0,2 н. раствора соли Мора до изменения окраски раствора. Избыток раствора соли Мора оттитровывают обратным методом 0,1 н. раствором перманганата калия до появления бледно-розового окрашивания.

Для установления коэффициента соотношения между раствором соли Мора и перманганата отбирают 15,0 мл 0,2 н. раствора соли Мора в коническую колбу вместимостью 500 мл, добавляют 100 мл воды, 100 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 4) и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до появления слабого розового окрашивания, устойчивого 1—2 мин. Так как раствор соли Мора мало устойчив, коэффициент соотношения устанавливают ежедневно.

1 мл 0,2 н. раствора соли Мора соответствует 6,599 мг хромового ангидрида CrO_3.

Определение хромового ангидрида CrO_3 и общего хрома Cr^{3+} в электролите горячего хромирования

Определение феррометрически

О п р е д е л е н и е   х р о м о в о г о   а н г и д р и д а

Х о д   а н а л и з а. Отбирают аликвотную часть 5,00 мл (0,2 мл исходного электролита, см. выше) в коническую колбу вместимостью 750 мл, добавляют 150 мл воды, 50 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 4) и 10 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты в 0,2 %-ном растворе карбоната натрия. Титруют 0,2 н. раствором соли Мора до перехода окраски раствора от красной к зеленой.

О п р е д е л е н и е   о б щ е г о   х р о м а   (с у м м а   Cr III и VI).

Х о д   а н а л и з а. К оттитрованному раствору добавляют 3 капли 1 %-ного раствора сульфата марганца $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, 10 мл 0,2 %-ного раствора нитрата серебра $AgNO_3$, 20 мл 10 %-ного раствора персульфата аммония и нагревают до появления розовой окраски иона MnO_4^-. Кипятят еще 15 мин до разрушения избытка персульфата, добавляют 10 мл разбавленной HCl (1 : 3) и нагревают до исчезновения розовой окраски раствора. После охлаждения добавляют 10 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты и титруют 0,2 н. раствором соли Мора до перехода красной окраски раствора в зеленую.

1 мл 0,2 н. раствора соли Мора соответствует 6,599 мг хромового ангидрида CrO_3 и 3,466 мг общего хрома Cr^{3+}. Содержание оксидного хрома (III) вычисляют по разности титрований.

ЦЕРИЙ

Определение Ce (IV) в растворе

Определение титрованием пероксидом водорода

Ход анализа. К раствору, содержащему 50—350 мг Ce (IV), добавляют 20 мл 20 %-ного раствора H_2SO_4, нагревают до 50 °C и титруют 0,1 н. раствором пероксида водорода H_2O_2 до появления желтой окраски. Ин

дикатором служит раствор пероксида водорода. Высокая кислотность раствора создается для предотвращения гидролиза солей церия (IV) и титана (IV). Уравнение реакции

$$2Ce^{4+} + H_2O_2 = 2Ce^{3+} + 2H^+ + O_2$$

1 мл 0,1 н. раствора пероксида водорода H_2O_2 соответствует 14,01 мг церия (IV).

Раствор пероксида водорода H_2O_2, 0,1 н.
В 500 мл бидистиллята растворяют 5,65 г (~5 мл) 30 %-ного пероксида водорода и 110 мл 1 М раствора сульфата титана (IV). Разбавляют бидистиллятом до 1 л. Добавка титана (IV) стабилизирует раствор H_2O_2; раствор окрашивается в интенсивно оранжевый цвет. Раствор устойчив в течение двух недель. Кипячение раствора в течение 1 ч не приводит к заметным изменениям.

Для установления титра отбирают 25,0 мл 0,1 н. раствора пероксида водорода в колбу для титрования, добавляют 10 мл 4 н. раствора H_2SO_4, 6 мл 1 н. раствора иодида калия KI и 3 капли 1 н. раствора молибдата аммония $(NH_4)_2MoO_4$ (катализатор). Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания, добавляя в конце титрования 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. По нормальности раствора тиосульфата вычисляют нормальность раствора пероксида водорода.

Определение церия (IV) титрованием гидрохиноном

Метод основан на осаждении ионом Ce (IV) эквивалентного количества гидроксида марганца $MnO(OH)_2$:

$$2Ce^{4+} + Mn^{2+} + 3H_2O = 2Ce^{3+} + MnO(OH)_2 + 4H^+$$

Гидроксид марганца $MnO(OH)_2$ восстанавливается солями Mn^{2+} в пирофосфатнокислой среде

$$MnO(OH)_2 + [Mn(H_2P_2O_7)_2]^{2-} + 4H_2P_2O_7^{2-} + 4H^+ =$$
$$= 2[Mn(H_2P_2O_7)_3]^{3-} + 3H_2O$$

Пирофосфатный комплекс $[Mn(H_2P_2O_7)_3]^{3-}$ титруется 0,1 н. раствором гидрохинона с индикатором дифениламином

$$2[Mn(H_2P_2O_7)_3]^{3-} + C_6H_4(OH)_2 = 2[Mn(H_2P_2O_7)_2]^{2-} +$$
$$+ C_6H_4O_2 + 2H_2P_2O_7^{2-} + 2H^+$$

Метод пригоден для определения 39—158 мг церия в присутствии 730 мг CrO_7^{2-} с ошибкой до 0,6 %.

Ход анализа. К раствору, содержащему 30—200 мг Ce^{4+}, добавляют 4 н. раствор H_2SO_4 до концентрации ее 0,2—0,4 н., 20 мл насыщенного раствора сульфата калия K_2SO_4 (общий объем не должен превышать 40 мл), нагревают до кипения и вводят 20 мл 0,1 н. раствора сульфата марганца $MnSO_4 \cdot 5H_2O$. Нагревают раствор до просветления. Осадок $MnO(OH)_2$ отфильтровывают через фильтр синяя лента и промывают водой. Фильтр с осадком переносят в колбу для титрования и растворяют осадок в смеси 60 мл насыщенного раствора дигидропирофосфата натрия $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$, 10 мл 0,5 М раствора сульфата марганца и 40 мл 4 н. раствора H_2SO_4. Красно-фиолетовый раствор титруют 0,1 н. раствором гидрохинона в 3 %-ной H_2SO_4 до появления бледно-розовой окраски. Затем вводят 2 капли 1 %-ного раствора дифениламина

на в концентрированной H_2SO_4 и продолжают титрование до появления чисто желтой окраски раствора

1 мл 0,1 н раствора гидрохинона соответствует 14,01 мг церия

Определение церия в чугуне

Титрование гидрохиноном

Ход анализа Помещают 1—3 г чугуна (с содержанием 2—3 мг церия) в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 25—30 мл разбавленной HCl (1 1) и нагревают на песчаной бане до полного растворения навески не допуская бурной реакции Оставшийся графит отфильтровывают, собирая фильтрат в коническую колбу на 100 мл и промывают фильтр водой (до объема ~50 мл) К холодному раствору добавляют 0,5 г аскорбиновой кислоты для восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} Добавляют по каплям концентрированный аммиак до начала образования осадка, затем добавляют 0 5 г сухого фторида натрия для осаждения церия в виде CeF_3, колбу закрывают резиновой пробкой и встряхивают на механическом встряхивателе в течение 1 ч

Осадок фторида церия отделяют фильтрованием через фильтр синяя лента и промывают 4—5 раз горячей водой Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, озоляют и легко прокаливают осадок в муфельной печи при 400 °С

К осадку добавляют 15 мл разбавленной H_2SO_4 (1 4), выпаривают досуха и прокаливают остаток до прекращения выделения белых паров H_2SO_4 Остаток растворяют в воде с добавлением H_2SO_4 (1 4), переводят в коническую колбу вместимостью 250 мл, разбавляют водой раствор до ~150 мл, добавляют 5 мл концентрированной H_2SO_4, 10—25 мл 25 %-ного раствора персульфата аммония и кипятят раствор на асбестированной сетке для окисления Ce^{3+} до Ce^{4+} и полного разрушения избытка персульфата После охлаждения добавляют 1 каплю 0,05 М раствора ферроина и титруют 0,005 н раствором гидрохинона до появления розовой окраски 1 мл 0,005 н раствора гидрохинона соответствует 0,07005 мг церия Определяют 0,05—0,1 % церия

Реактивы

Гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$ Молярная масса 110,11 Готовят 0,005 н раствор в 1 %-ном растворе H_2SO_4 (0 2753 г/л) или 0,1 н раствор в 3 %-ном растворе H_2SO_4 (5,505 г/л) Растворы устойчивы при хранении

Ферроин, 0,05 М Смешивают равные объемы 0,05 М растворов о-фенантролина ($C_{12}H_8N_2$ $2H_2O$, молярная масса 198 23) и сульфата железа (II) Ферроин можно приготовить растворением 1 624 г о-фенантролина и 0,695 г сульфата железа $FeSO_4$ $7H_2O$ в 100 мл воды Раствор устойчив при хранении

Определение церия в бинарном сплаве магний — церий

Определение феррометрически

Ход анализа Помещают 1 г (при содержании ≥4 % Ce) или 2 г (при <0 25 % Ce) в колбу вместимостью 400 мл и растворяют навеску в разбавленной H_2SO_4 (1 5) из расчета 15—20 мл на каждый грамм сплава К полученному раствору добавляют 250 мл воды 30 мл 15 %-ного раствора персульфата аммония и нагревают до кипения Через 5 мин раствор с выпавшим осадком гидроксида марганца $MnO(OH)_2$ охлаждают до 50—60 °С, фильтруют раствор через фильтр с фильтробумажной массой и промывают осадок 4—5 раз горячей водой К фильтрату добав

ляют 5 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 3), 5 мл 15 %-ного раствора персульфата аммония и кипятят 5 мин. Осторожным взбалтыванием удаляют кислород и охлаждают раствор. Добавляют 2 капли 0,05 М раствора ферроина (см. выше) и титруют Ce^{4+} 0,02 н. раствором сульфата железа (II) или соли Мора до появления розового окрашивания.

1 мл 0,02 н. раствора сульфата железа (II) или соли Мора соответствует 2,802 мг церия.

Если в анализируемом сплаве не содержится марганец, то после растворения навески в серной кислоте (1 : 5) добавляют 10 мл 15 %-ного раствора персульфата аммония, 100 мл воды, кипятят, охлаждают, добавляют 2 капли раствора индикатора и титруют, как описано выше.

Определения церия в мишметалле

Определение феррометрически

Ход анализа. Растворяют 0,1 г мишметалла в 20 мл 4 н. раствора H_2SO_4 в конической колбе. Разбавляют раствор водой до ~75 мл, добавляют 25 мл 25 %-ного раствора персульфата аммония. Кислотность полученного раствора должна составлять ~1 н. по H_2SO_4. Раствор кипятят в течение 20 мин до разложения избытка персульфата аммония, поддерживая первоначальный объем добавлением воды. После охлаждения добавляют 1 каплю раствора ферроина (см. выше) и титруют 0,025 н. раствором соли Мора до появления розового окрашивания.

Титрование можно проводить с 2 каплями 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты в 0,2 %-ном растворе карбоната натрия, добавляя их в конце титрования, когда титруемый раствор приобрет бледно-желтую окраску. Титруют до обесцвечивания.

1 мл 0,025 н. раствора соли Мора соответствует 3,504 мг церия. Определяют этой методикой 40—75 % церия.

ЦИНК

Определение цинка в растворе

Иодометрический метод

Ход анализа. К нейтральному раствору, содержащему ~0,45 г цинка (нитрата или сульфата), добавляют 5—10 г сухого сульфата калия K_2SO_4, воды до ~150 мл и нагревают до растворения соли. После охлаждения вводят в раствор 2 г иодида калия, 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и приливают порциями примерно по 2 мл 2 М раствор гексацианоферрата калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (66 г/л). После каждого прибавления титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия выделившийся иод, пока окраска почти не исчезнет. Если от добавления одной капли раствора гексацианоферрата осадок остается белым, то это означает, что еще не весь цинк осажден. Желтый цвет осадка указывает на полноту осаждения цинка и на присутствие в растворе избытка гексацианоферрата. В этом случае немедленно титруют раствором тиосульфата до исчезновения синей окраски, которая не восстанавливается в течение 30 с. Уравнение реакции:

$$3Zn^{2+} + 2K^+ + 2\,[Fe(CN)_6]^{3-} + 2I^- = \downarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + I_2$$

1 мл точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 9,97 мг цинка, это соответствие установлено эмпирически, так как осадок не вполне соответствует формуле

Al^{3+} и Mg^{2+} не мешает определению, Fe^{3+} маскируют добавкой гидрофторида калия KHF_2. Ионы Ca^{2+}, Ba^{2+} и Pb^{2+} предварительно отделяют осаждением ионом SO_4^{2-}. При больших количествах цинка целесообразно применять нитрат калия KNO_3 вместо сульфата калия K_2SO_4. Ртуть удерживают в растворе избытком иодида калия KI. Мешают Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+} и Cl^-.

Броматометрический метод

Ход анализа. К раствору соли цинка (~0,1 г) прибавляют 5 мл 4 н. раствора уксусной кислоты CH_3COOH, 5 мл 2 н. раствора ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и добавляют избыток раствора *о*-оксихинолина до появления желтого окрашивания анализируемого раствора. Нагревают смесь до кипения, дают постоять 2 мин и фильтруют горячий раствор через стеклянный фильтрующий тигель № 4, затем промывают осадок горячей водой до удаления избытка *о*-оксихинолина. Осадок на фильтре растворяют в 2 н. растворе HCl объемом до ~150 мл. Добавляют 3—4 капли 0,2 %-ного раствора метилового красного и титруют 0,1 н. раствором бромид-бромата до перехода красной окраски раствора в желтую (избыток брома). После этого добавляют 2 мл избытка бромид-бромата и 2 г иодида калия KI, титруют избыток бромид-бромата (бурый раствор) 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. После просветления раствора добавляют 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и дотитровывают синий раствор до обесцвечивания. 1 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата соответствует 8,171 мг цинка.

Раствор *о*-оксихинолина

Растворяют 38 г *о*-оксихинолина в 125 мл 2 н. раствора HCl и разбавляют водой до 1 л.

Иодатометрический метод

Ход анализа. Пробу соли цинка Zn^{2+} растворяют в 50—75 мл воды с добавлением 2 капель концентрированной HCl. Добавляют 25 мл осаждающего реактива (39 г роданида калия KSCN и 27 г хлорида ртути (II) $HgCl_2$ растворены в 1 л воды). Стенки стакана потирают стеклянной палочкой с резиновым наконечником, предварительно смоченным водой, чтобы облегчить последующее снятие осадка с нее. Потирание палочкой проводят до начала кристаллизации. Дают 5 мин отстояться, хорошо перемешивают в течение 1 мин. Оставляют на 1 ч стоять, фильтруют на фильтр синяя лента и промывают осадок 4—5 раз промывной жидкостью (5 мл осаждающего реактива разбавлены 450 мл воды). Дают жидкости стечь с осадка, переносят фильтр с осадком $ZnHg(SCN)_4$ в колбу для титрования вместимостью 250 мл с притертой пробкой, добавляют 10 мл воды и 35 мл концентрированной HCl. Взбалтывают содержимое колбы до распадения фильтра. Добавляют 5 мл хлороформа или четыреххлористого углерода. Титруют 0,1 н. раствором иодата калия KIO_3. Титруемый раствор вначале темнеет вследствие выделения свободного иода, затем он просветляется до бледно-коричневого цвета. Колбу закрывают пробкой и сильно взбалтывают, при этом слой органического растворителя должен окраситься в фиолетовый цвет. Титруют малыми порциями, сильно взбалтывая после каждого прибавления, пока органический растворитель не станет слабо фиолетовым. Далее титруют по каплям до исчезновения фиолетового оттенка в слое органического растворителя. Уравнение реакции осаждения

$$Zn^{2+} + K_2[Hg(SCN)_4] = \downarrow Zn[Hg(SCN)_4] + 2K^+,$$

реакции титрования

$$Zn[Hg(SCN)_4] + 6KIO_3 + 12HCl = HgSO_4 + ZnSO_4 +$$
$$+ 2H_2SO_4 + 6ICl + 4HCN + 6KCl + 2H_2O$$

Концентрация соляной кислоты в конце титрования не должна снижаться ниже 3,5—4 н. Если титрование потребовало прибавления большого количества титрующего раствора, то соответственно нужно добавлять и соляную кислоту для поддержания нужной кислотности.

1 мл 0,1 н. раствора иодата калия KIO_3 соответствует 2,724 мг цинка или 3,390 мг оксида цинка.

Определение цинка в алюминиевых сплавах

Иодатометрический метод (>0,1 %)

Ход анализа. Растворяют 2,5 г сплава в 100—125 мл 20 %-ного раствора гидроксида натрия. Раствор с нерастворившимся остатком переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл, разбавляют до метки водой и перемешивают. Фильтруют раствор в мерную колбу на 100 мл, первыми порциями фильтрата споласкивают колбу 2—3 раза. Фильтрат набирают точно до метки. Затем раствор переводят в коническую колбу вместимостью 250 мл и нейтрализуют разбавленной H_2SO_4 (1 : 1) по бумажке конго и затем добавляют избыток кислоты 17 мл. Раствор упаривают до объема ~80—100 мл, после охлаждения добавляют 10 мл 10 %-ного раствора пирофосфата натрия $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ (для связывания иона Fe^{3+}) и 20 мл ртутно-роданового реактива (27 г хлорида ртути $HgCl_2$ растворяют в 600 мл воды, добавляют раствор 32 г роданида калия KSCN в 50 мл воды и разбавляют водой до 1 л). Смесь энергично перемешивают и оставляют на 1 ч в покое.

Осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента» и промывают 5—6 раз промывной жидкостью (10 мл ртутно-роданового реактива разбавлены до 1 л водой). Фильтр с осадком помещают в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 250 мл. Добавляют 20 мл концентрированной HCl и 5 мл воды. Содержимое колбы взбалтывают до распадения фильтра, добавляют 5—7 мл хлороформа или четыреххлористого углерода и титруют 0,1 н. раствором иодата калия KIO_3. После каждого добавления раствора колбу закрывают пробкой и хорошо взбалтывают. Окраска слоя хлороформа становится фиолетовой, потом темнеет, затем начинает светлеть и в точке эквивалентности обесцвечивается. Пробку после открывания не следует обмывать водой.

1 мл 0,1 н. раствора иодата калия KIO_3 соответствует 2,724 мг цинка. Титрование следует проводить под тягой, поскольку при этом выделяется газообразный цианистый водород.

Определение меди и цинка в электролите пирофосфатного латунирования

Иодометрический метод

О п р е д е л е н и е м е д и. Отбирают 10,0 мл электролита в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 4 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 5), 20 мл воды, 10 мл 10 %-ного раствора иодида калия и через несколько минут титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Титруют до исчезновения сине-фиолетовой окраски раствора.

1 мл 0,1 н раствора тиосульфата натрия соответствует 6,354 мг меди или 24,97 мг сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Содержание $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в ванне пирофосфатного латунирования составляет 2,4—4,0 г/л.

Определение цинка. К оттитрованному раствору добавляют 4 г сухого сульфата калия K_2SO_4, 20 мл 10 %-ного раствора иодида калия KI. Добавляют порциями по 1 мл 5 %-ного раствора феррицианида калия $K_3[Fe(CN)_6]$. Титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, добавляя 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. Титруют до обесцвечивания: титрование прекращают, когда после прибавления порции раствора феррицианида калия раствор не синеет в течение 1 мин. Уравнение реакции

$$3ZnSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KI = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 3K_2SO_4 + I_2$$

1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия соответствует 9,81 мг цинка или 43,13 мг сульфата цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Содержание $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в ванне электролита пирофосфатного латунирования составляет 1,8—2,2 г/л.

Определение цинка в промышленных сточных водах

Броматометрический метод

Ход анализа. Отбирают от 5,0 до 200,0 мл сточной воды (в зависимости от содержания цинка) в коническую колбу вместимостью 500 мл, добавляют дистиллированной воды до 200 мл (если требуется). Прибавляют 0,1 г лимонной (или винной) кислоты для связывания Fe^{3+} и Al^{3+}, затем 2—3 капли 1 %-ного раствора фенолфталеина в этаноле (70 : 30) и нейтрализуют 10 %-ным раствором NaOH до появления красного окрашивания. Добавляют 10 мл 2 %-ного раствора *о*-оксихинолина в этаноле, хорошо перемешивают, нагревают до 70 °С и ставят на кипящую водяную баню на 20 мин.

Осадок оксинатов цинка, магния и меди отфильтровывают через фильтр «красная лента», промывают осадок 0,1 %-ным раствором NaOH, затем 2 раза холодной водой. Осадок растворяют в фильтре в 5—7 мл разбавленной HCl (1 : 1), собирая раствор в колбу. Фильтр промывают горячей водой, собирая промывные воды в ту же колбу. Добавляют к полученному раствору 2—3 капли 0,2 %-ного раствора метилового красного в этаноле (60 : 40) и вносят в раствор кристаллический ацетат натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ небольшими порциями при перемешивании, пока не изменится окраска индикатора.

Выпавший осадок оксинатов цинка и меди (оксинат магния остается в растворе) через 15—20 мин отфильтровывают, промывают холодной водой и растворяют на фильтре в 10 мл разбавленной HCl (1 : 1). Фильтр промывают горячей водой, собирая ее в ту же колбу. К полученному раствору добавляют 15,0—20,0 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата и через 10—15 мин вносят 1 г сухого иодида калия KI. Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения синего окрашивания, добавляя в конце титрования 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

В другую колбу отбирают такое же количество 0,1 н. раствора бромид-бромата, какое было прибавлено в анализируемую пробу, раствор разбавляют дистиллированной водой до 200 мл, добавляют к нему 10 мл разбавленной HCl (1 : 1), 1 г сухого иодида калия KI, 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения синего окрашивания.

Содержание цинка вычисляют по формуле (мг/л)

$$X = \frac{(b - a)\,K\,0{,}8171\,1000}{v} - 1{,}03\,C,$$

где a — объем раствора тиосульфата натрия израсходованный на титрование пробы, мл b — объем раствора тиосульфата натрия израсходованный на титрование раствора бромид бромата, мл, K — поправочный коэффициент нормальности раствора тиосульфата натрия v — объем анализируемой сточной воды мл C — содержание меди в сточной воде, мг/л 0,8171 — количество Zn, мг эквивалентное 1 мл 0,1 н раствора тиосульфата натрия, 1,03 — отношение атомных масс цинка и меди

ЦИРКОНИЙ

Определение Zr^{4+} в растворе

Иодометрический метод

Ход анализа К 100—400 мл раствора соли Zr^{4+}, содержащему H_2SO_4 или HCl не выше 0,3—0 6 н или HNO_3 не выше 0 38 н прибавляют 0,5—2 г селенистой кислоты в виде 10 %-ного раствора Смесь нагревают до кипения и оставляют на 5—20 ч на горячей плитке пока осадок $Zr(SeO_3)_2$ не станет кристаллическим

Раствор фильтруют, не перенося осадка на фильтр Декантируют прозрачную жидкость и промывают осадок в стакане 8 раз горячей водой, затем 3—4 раза холодной водой до исчезновения в промывных водах селенистой кислоты Смывают водой осадок, перешедший на фильтр, в колбу, где проводилось осаждение Фильтр выбрасывают Осадок растворяют в 6 мл разбавленной H_2SO_4 (1 1) Добавляют 5—10 мл 3 %-ного раствора фторида натрия NaF и слабо нагревают Раствор фильтруют, фильтрат собирают в коническую колбу вместимостью 750 мл, фильтр промывают горячей разбавленной H_2SO_4 (1 10), содержащей немного фторида натрия Фильтрат разбавляют водой до 200—300 мл прибавляют 10—15 мл 2 %-ного раствора крахмала (для удержания восстановленного селена в коллоидном состоянии) Добавляют несколько порций по 0,1—0 2 г бикарбоната натрия $NaHCO_3$ для удаления воздуха из колбы прибавляют 2—4 г иодида калия KI и через 2 мин титруют выделившийся иод 0,05—0 1 н раствором тиосульфата натрия Переход окраски происходит из грязно-коричневой в чисто красную Уравнение реакции осаждения

$$Zr^{4+} + 2SeO_3^{2-} = \downarrow Zr(SeO_3)_2,$$

реакции восстановления

$$Zr(SeO_3)_2 + 4I^- + 12H^+ = Zr^{4+} + 2Se + 2I_2 + 6H_2O$$

1 мл 0,1 н раствора тиосульфата натрия соответствует 1 140 мг циркония По этой же методике определяют гафний в растворах Эквивалент гафния при титровании 0 1 н раствором тиосульфата равен 2 231 мг/мл

Броматометрический метод

Ход анализа Азотнокислый раствор, содержащий ~15 мг Zr^{4+}, упаривают на водяной бане до малого объема Добавляют 5—10 мл концентрированной HNO_3 и снова выпаривают почти досуха Остаток раство

ряют в 150 мл воды и при 60 °C добавляют 5—10 мл 3 %-ного этанольного раствора *о*-оксихинолина и 70 мл 2 н. раствора ацетата аммония CH_3COONH_4. Смесь нагревают до кипения и выдерживают на водяной бане, пока хлопьевидный осадок не станет мелкокристаллическим, а раствор светло-желтым. Осадок отфильтровывают и промывают сначала горячей водой, содержащей ацетат аммония, затем холодной чистой водой.

Осадок после промывания растворяют в 2 н. растворе HCl, добавляют 2—3 капли 0,2 %-ного раствора в этаноле метилового красного и титруют *о*-оксихинолин 0,1 н. раствором бромид-бромата до перехода красной окраски в желтую. Добавляют 1—2 мл избытка 0,1 н. раствора бромид-бромата и тут же 2 г иодида калия KI. Возникшую коричневую окраску оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до светло-желтого окрашивания, затем добавляют 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и дотитровывают синий раствор до обесцвечивания.

1 мл 0,1 н. раствора бромид-бромата соответствует 5,701 мг циркония.

Осадок оксината циркония $Zr(C_9H_6ON)_4$ может быть высушен вместе со стеклянным фильтром при 130—140 °C и взвешен. Фактор пересчета оксината циркония на цирконий — 0,1367. Осадок оксината циркония вместе с бумажным фильтром в тигле можно высушить, озолить и прокалить в муфельной печи при 1200 °C до оксида циркония ZrO_2. Фактор пересчета оксида циркония ZrO_2 на цирконий — 0,7403.

Глава 2 МЕТОДЫ ОСАЖДЕНИЯ

АЛЮМИНИЙ

Определение Al^{3+} в растворе

Фторометрический метод

Ход анализа. К раствору хлорида алюминия, содержащему ~0,2 н. $AlCl_3$, для нейтрализации свободной кислоты, возникшей в результате гидролиза, добавляют 1—2 капли 1 %-ного этанольного раствора фенолфталеина и вводят по каплям 10 %-ный раствор NaOH до появления розовой окраски. Затем добавляют 2 капли 0,2 %-ного этанольного раствора (60 : 40) метилового красного и точно отмеренный избыток 0,2 н. раствора фторида натрия (8,4 г/л NaF).

Хлорид алюминия образует с фторидом натрия осадок гексафторалюмината по уравнению

$$AlCl_3 + 6NaF = \downarrow Na_3(AlF_6) + 3NaCl$$

Смесь насыщают хлоридом натрия, добавляя сухой NaCl до прекращения его растворения, для уменьшения растворимости $Na_3(AlF_6)$. Избыток фторида натрия титруют обратным методом 0,2 н. раствором хлорида алюминия (16,1 г/л $AlCl_3 \cdot 6H_2O$) до появления красной окраски.

Параллельно проводят титрование контрольной пробы, в которой взята вода и все участвующие в анализе реактивы. Титруют введенный раствор фторида натрия раствором хлорида алюминия. По разности этих двух титрований рассчитывают содержание Al^{3+} в анализируемом растворе.

1 мл 0,2 н раствора фторида натрия NaF соответствует 1,799 мг алюминия Определению не мешают ионы Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} и Cu^{2+} Титр раствора фторида натрия устанавливают по навеске свежеперекристаллизованных алюмокалиевых квасцов в условиях ведения анализа

Определение алюминия в кислых электролитах гальванических ванн

Фторометрический метод

Ход анализа Отбирают 2 00 мл электролита в мерную колбу вместимостью 200 мл и разбавляют водой до метки Отбирают 10 0 мл в колбу для титрования, добавляют 20 мл цитратного буферного раствора с pH 1 7, вводят 1 мл 0,1 %-ного раствора аскорбиновой кислоты и 3 капли 0,1 %-ного водного раствора ксиленолового оранжевого Смесь кипятят 1—2 мин и горячий раствор титруют 0,01 н раствором фторида натрия NaF до перехода малиновой окраски в желтую

1 мл 0 01 н раствора фторида натрия NaF соответствует 0 08995 мг алюминия

Буферный раствор, pH 1,7

Готовят смешиванием 26,5 мл раствора лимонной кислоты и 73 5 мл точно 0 1 н раствора HCl (из фиксанала) Для приготовления раствора лимонной кислоты растворяют 21,014 г кристаллической лимонной кислоты $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ в воде, добавляют к раствору 200 мл 1 н раствора NaOH и разбавляют водой до 1 л в мерной колбе

БРОМ

Определение бромида Br^- в растворах солей

Аргентометрический метод по Фаянсу

Ход анализа К нейтральному раствору бромида прибавляют 2 капли 0,5 %-ного раствора эозината калия (абсорбционный индикатор) и титруют 0 1 н раствором нитрата серебра $AgNO_3$ при сильном взбалтывании Переход окраски образовавшегося осадка AgBr из розовой в красно фиолетовую

Уравнение реакции

$$Br^- + AgNO_3 = \downarrow AgBr + NO_3^-$$

1 мл 0,1 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 7,992 мг бромида Br^-

Индикаторы

Эозин (тетрабромфлуоресцеин) $C_{20}H_8O_5Br_4 \cdot 2,5H_2O$ Желтовато оранжевый кристаллический порошок Нерастворим в воде, мало растворим в этаноле Растворим в растворах щелочей и аммиака с образованием розовых растворов

Калиевая соль эозина $C_{20}H_6O_5Br_4K_2 \cdot 5H_2O$ Готовят 0 5 %-ный водный раствор эозината калия, титрование проводят при pH 1—7

Аргентометрический метод по Фольгарду

Ход анализа К раствору пробы объемом ~200 мл добавляют 20 мл 2 н раствора HNO_3 и 3 мл насыщенного раствора железоаммонийных

квасцов [Fe (III)] Затем к раствору добавляют точно отмеренный избыток 0,1 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$ Избыток Ag^+ титруют 0,1 н раствором роданида аммония $(NH_4)SCN$ до появления слабого красно коричневого окрашивания

Уравнение реакции осаждения бромида см выше

Уравнение реакции титрования роданидом

$$AgNO_3 + (NH_4)SCN = \downarrow AgSCN + NH_4NO_3$$

1 мл 0,1 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 7 992 мг бромида Мешают соли ртути (I), так как они тоже осаждаются роданидом

Индикатор

Железоаммонийные квасцы $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ Насыщенный на холоду раствор Растирают в порошок 42 г квасцов со 100 мл воды Полученный красноватый раствор тут же фильтруют через складчатый фильтр и к мутному фильтрату добавляют по каплям концентрированную HNO_3 до тех пор пока ее добавление не перестанет вызывать дальнейшее просветление раствора Большого избытка кислоты следует избегать

ИОД

Определение иодида I^- в растворах

Аргентометрический метод по Фольгарду

Ход анализа К нейтральному раствору соли I^- объемом ~200 мл, добавляют 20 мл 2 н раствора HNO_3 и вводят медленно избыток 0 1 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$ Затем добавляют 3 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов и титруют избыток Ag^+ 0 1 н раствором роданида аммония (или калия) до появления слабого красно коричневого окрашивания 1 мл 0,1 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 12,69 мг иодида I^-

Индикатор (приготовление см выше) добавляют после осаждения ионов I^-, так как свободный иодид будет восстанавливать Fe^{3+} по уравнению

$$2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$$

Метод дает точные результаты Мешают Br^-, Cl^-, S^{2-}, SCN^-, $S_2O_3^{2-}$

МЫШЬЯК

Определение арсенита AsO_3^{3-} в растворе

Аргентометрический метод

Ход анализа К нейтральному раствору арсенита AsO_3^{3-} добавляют 2—3 капли 40 %-ного пероксида водорода H_2O_2, затем 10 мл 10 %-ного раствора ацетата аммония CH_3COONH_4 Добавляют избыток 0 1 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$, нагревают смесь до кипения дают 12 ч постоять Осадок арсената серебра Ag_3AsO_4 отфильтровывают, промывают разбавленным раствором $AgNO_3$, затем холодной водой Растворяют осадок в 2 н растворе HNO_3, добавляют 2 мл насыщенного ра

створа железоаммонийных квасцов и титруют избыток ионов Ag^+ 0,1 н раствором роданида аммония NH_4SCN до слабого красно-коричневого окрашивания.

Уравнение реакции окисления арсенита

$$AsO_3^{3-} + H_2O_2 = AsO_4^{3-} + H_2O$$

Уравнение реакции осаждения

$$AsO_4^{3-} + 3AgNO_3 = Ag_3AsO_4 + 3NO_3^-$$

1 мл 0,1 н раствора роданида аммония NH_4SCN соответствует 2,397 мг As или 4,097 мг арсенита AsO_3^{3-}.

Определение может быть закончено гравиметрически. Для этого осадок Ag_3AsO_4 с фильтром помещают в тигель, сушат, озоляют и прокаливают при 500 °С в муфельной печи до постоянной массы. Взвешивают Ag_3AsO_4, фактор пересчета Ag_3AsO_4 на As — 0,1619, на AsO_3^{3-} — 0,2658.

Определение арсената AsO_4^{3-}

Аргентометрический метод

Ход анализа. Раствор пробы нейтрализуют разбавленным аммиаком NH_4OH (1 : 1) или уксусной кислотой CH_3COOH (1 : 1). Добавляют 10 мл 10 %-ного раствора ацетата аммония CH_3COONH_4 и проводят осаждение Ag_3AsO_4 0,1 н. раствором нитрата серебра $AgNO_3$ при нагревании до кипения. Далее ведут анализ, как описано выше. 1 мл 0,1 н. раствора роданида аммония соответствует 2,397 мг As или 4,630 мг AsO_4^{3-}.

РОДАНИД-ИОН

Определение роданид-иона в растворах

Аргентометрический метод по Фольгарду

Ход анализа. К анализируемому раствору добавляют точно измеренный избыток 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$, разбавляют раствор до 100 мл, добавляют 20 мл 2 н. раствора HNO_3, 2 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов (индикатор) и титруют при перемешивании 0,1 н. раствором роданида аммония до появления красно-коричневого окрашивания. Уравнение реакции

$$SCN^- + AgNO_3 = \downarrow AgSCN + NO_3^-$$

1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 5,809 мг роданид-иона SCN^-.

Прямое титрование роданида SCN^- нитратом серебра $AgNO_3$ невозможно, так как выпадающий осадок AgSCN соосаждает комплекс $Fe(SCN)_3$.

Меркурометрический метод

Ход анализа. Определение основано на образовании малодиссоциирующего соединения роданида ртути.

$$Hg^{2+} + 2SCN^- = \downarrow Hg(SCN)_2$$

В колбу для титрования отбирают раствор роданида SCN^-, добавляют 5 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов и титруют 0,1 н раствором нитрата ртути (II) $Hg(NO_3)_2$ до исчезновения красного окрашивания раствора

1 мл 0,1 н раствора нитрата ртути (II) соответствует 5,809 мг роданида

Определение роданидов в ванне низкотемпературного сульфидирования

Ванна имеет состав 90 % роданида калия KSCN и 10 % роданида аммония NH_4SCN Кроме того, в составе расплава находятся продукты разложения роданида аммония — сера и тиомочевина

Определение суммы роданидов аргентометрическим методом

Ход анализа Растворяют 1,000 г измельченной пробы в мерной колбе вместимостью 200 мл, разбавляют водой до метки, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу Отбирают 20 0 мл фильтрата (0 1 г) в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 50 мл воды, 10 мл концентрированной HNO_3, 20 мл 10 %-ного раствора сульфата железа (III) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ и титруют 0,1 н раствором нитрата серебра $AgNO_3$ до обесцвечивания

1 мл 0,1 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 5,809 мг роданид иона

Определение роданида калия KSCN аргентометрическим методом

Ход анализа Помещают 1,000 г измельченной пробы в фарфоровый тигель вместимостью 100 мл и выдерживают его 20—25 мин при 300 °С для разрушения роданида аммония После охлаждения пробу растворяют в воде и переводят в мерную колбу вместимостью 200 мл Тигель промывают горячей водой, собирая промывные воды в ту же колбу После охлаждения раствор разбавляют до метки и перемешивают Фильтруют раствор через сухой фильтр в сухую колбу Отбирают 25 0 мл (0,125 г) фильтрата в колбу для титрования вместимостью 250 мл, добавляют 25 мл воды 10 мл концентрированной HNO_3, 20 мл 10 %-ного раствора сульфата железа (III) и титруют 0,1 н раствором нитрата серебра $AgNO_3$ до обесцвечивания

1 мл 0,1 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 9,178 мг роданида калия KSCN или 5,809 роданид иона

Содержание роданида аммония в расплаве вычисляют по формуле, %

$$NH_4SCN = (B - A) \cdot 1,3106,$$

где B — содержание суммы роданидов в пробе, %, A — содержание роданид иона в роданиде калия, %, 1,3106 — коэффициент пересчета роданид иона на роданид аммония

Содержание тиомочевины определяют по формуле, %

$$CS(NH_2)_2 = 100 - (Д + E),$$

где $Д$ — содержание роданида аммония в пробе, % E — содержание роданида калия в пробе, %, 100 — содержание суммы роданида калия, роданида аммония и тиомочевины в расплаве %

Определение серы в расплаве см ниже

РТУТЬ

Определение Hg (II) в растворе

Иодидометрический метод

Ход анализа Определение основано на осаждении ртути (II) ионом иодида I^-

$$Hg^{2+} + 2I^- = HgI_2$$

К раствору соли Hg^{2+} объемом ~100 мл добавляют 2 мл 1 н раствора H_2SO_4, 5 мл раствора дитизона в толуоле (50 мг/л) и титруют 0,02 н раствором иодида калия KI Концом титрования является окрашивание слоя толуола в красно фиолетовый цвет

1 мл 0,02 н раствора иодида калия KI соответствует 2,006 мг ртути (II)

Роданометрический метод

Ход анализа К 100 мл раствора соли ртути (II), содержащему ~10 мл концентрированной азотной кислоты и 5 мл концентрированной серной кислоты, прибавляют по каплям 5 % ный раствор перманганата калия до появления слабой розовой окраски [окисление Hg (I) и азотистой кислоты] Окраску избытка перманганата устраняют добавлением по каплям 0,1 н раствора соли Мора Прибавляют 2 мл насыщенного раствора железо аммонийных квасцов и титруют 0,1 н раствором роданида аммония до неисчезающей слабой розовой окраски Эта окраска к концу титрования исчезает замедленно, поэтому следует остерегаться ошибки от недотитрования

1 мл 0,1 н раствора роданида аммония соответствует 10 03 мг ртути (II) Мешают Ag^+, Pd^{2+} и Cl^-

СВИНЕЦ

Определение Pb^{2+} в растворе

Хроматометрический метод

Ход анализа Осаждение происходит по уравнению реакции

$$2Pb(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = \downarrow 2PbCrO_4 + 2KNO_3 + 2HNO_3$$

Анализируемый раствор должен быть точно нейтральным Если раствор кислый или щелочной его нейтрализуют соответственно по каплям 0,1 н раствором HNO_3 или NaOH добавив 3 капли 0,2 % ного этанольного (90 10) раствора метилового красного Титрование кислотой или щелочью ведут до установления промежуточного оранжевого цвета индикатора (pH 4,4—6,2)

К раствору добавляют 10—20 капель 2 %-ного раствора 2,6 дихлорфенолиндофенола (редокс индикатор) Титруют Pb^{2+} 0,1 н раствором дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ Переход окраски раствора над осадком от розовой через голубую к зеленой (цвет иона Cr^{3+}) В растворе должны отсутствовать посторонние соли, подвергающиеся гидролизу

1 мл 0 1 н раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ соответствует 20,71 мг свинца

СЕРЕБРО

Определение Ag^+ в растворе

Метод Гей Люссака

Ход анализа В колбу с притертой пробкой вместимостью 250 мл отбирают 25,0 мл слабоазотнокислого раствора пробы, содержащей 150—200 мг Ag^+ Раствор разбавляют до ~100 мл водой и титруют 0,1 н раствором хлорида натрия NaCl, добавляя его сначала по 1 мл затем по 0,5 мл к раствору пробы После каждого добавления колбу закрывают пробкой и хорошо взбалтывают смесь Если в месте введения порции титранта не образуется мути, то считают, что предварительное титрование закончено

Для точного определения отбирают новую порцию 25,0 мл раствора пробы, разбавляют ее до 100 мл водой и вводят 0,1 н раствор NaCl на 1 мл меньше, чем пошло на предварительное титрование, закрывают колбу пробкой и хорошо перемешивают смесь Далее титрование ведут 0 01 н раствором NaCl из микробюретки, добавляя раствор по 0 5 мл, хорошо взбалтывая смесь Наблюдают появление мути в точке введения титранта, это помутнение хорошо видно, если колбу со смесью освещать рефлектором Если опалесценция в растворе не возникает, то последнюю добавку титранта не учитывают Этот старый безиндикаторный метод при некотором навыке дает погрешность до 0 05 % Уравнение реакции

$$AgNO_3 + NaCl = \downarrow AgCl + NaNO_3$$

1 мл 0,1 н раствора хлорида натрия NaCl соответствует 10,79 мг серебра

Метод Фольгарда

Ход анализа Раствор пробы должен содержать ~20 мл 2 н раствора HNO_3 на 100 мл К раствору добавляют 2 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов и титруют 0 1 н раствором роданида аммония при слабом перемешивании В точке эквивалентности возникает слабая красно коричневая окраска Уравнение реакции

$$AgNO_3 + (NH_4)SCN = \downarrow AgSCN + (NH_4)NO_3$$

1 мл 0,1 н раствора роданида аммония NH_4SCN соответствует 10,79 мг серебра

Метод Мора

Ход анализа Нейтральный раствор соли Ag^+ переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки Отбирают 20 0 мл раствора в колбу для титрования, добавляют к нему избыток точно отмеренного 0,1 н раствора хлорида натрия NaCl, добавляют 2 мл 5 %-ного раствора хромата калия K_2CrO_4 и титруют избыток NaCl 0 1 н раствором нитрата серебра $AgNO_3$ до появления слабого, но вполне ощутимого красно коричневого окрашивания которое сохраняется после сильного взбалтывания Титрование не следует проводить на прямом солнечном свету, так как осадок AgCl разлагается, давая сиреневое окрашивание

1 мл 0,1 н раствора хлорида натрия NaCl соответствует 10,79 мг серебра

Метод Фаянса

Ход анализа К нейтральному раствору пробы соли Ag^+ добавляют 5 мл 2 н раствора уксусной кислоты CH_3COOH, 3 капли 1—2 %-ного раствора родамина 6 Ж на каждые 100 мл раствора и титруют 0,1 н раствором хлорида натрия NaCl или лучше 0,1 н раствором бромида калия KBr Конец титрования определяют по резкому переходу окраски осадка из оранжевой в сине-фиолетовую Фиксирование точки эквивалентности требует некоторого предварительного опыта Титрование бромидом калия нужно проводить быстро и не на прямом солнечном свету, так как осадок бромида серебра от фотохимического действия света сенсибилизируется

1 мл 0,1 н раствора хлорида натрия или бромида калия соответствует 10,79 мг серебра

Определение Ag^+ с дитизоном

Ход анализа К 10,0 мл 0,01—0,001 н раствора соли Ag^+ добавляют 1—2 мл концентрированной H_2SO_4 и охлаждают до комнатной температуры Добавляют 1—2 мл 0,0001 М раствора дитизона в тетрахлориде углерода При взбалтывании образуется дитизонат серебра окрашивающий слой тетрахлорида углерода в желтый цвет (экстракция) Титруют смесь из микробюретки 0,01 н раствором иодида калия KI при взбалтывании Ионы иода связывают серебро, образуют осадок AgI В конце титрование замедляют наблюдая переход желтой окраски в зеленую

1 мл 0,01 н раствора иодида калия KI соответствует 2,158 мг серебра Этой методикой можно титровать Ag^+ 0,01 н раствором роданида аммония NH_4SCN или бромида натрия NaBr

Определение серебра в сплавах

Метод Гей Люссака

Определяют серебро при содержании 50—100 % в серебряных монетах в первичном серебре и в серебряных сплавах, растворимых в азотной кислоте

Ход анализа Навеску сплава 1,000 г растворяют в 20 мл HNO_3 (1 : 1) в сосуде для встряхивания на 200 мл с притертой пробкой Для удаления оксидов азота раствор продолжают нагревать но не кипятят К пробам, содержащим олово или сурьму, перед растворением добавляют 2 г винной кислоты

После охлаждения сразу добавляют пипеткой 100,0 мл 0,1 н раствора хлорида натрия NaCl Сосуд закрывают и встряхивают на машинке для встряхивания в течение 20 мин

Открыв сосуд по внутренней стенке из пипетки спускают 1 мл 0,01 н раствора NaCl Через несколько минут рассматривают сосуд на черном фоне, чтобы установить появляется ли на поверхности раствора помутнение вызванное образованием хлорида серебра Если наблюдается помутнение то сосуд закрывают и снова встряхивают ~10 мин Так повторяют до исчезновения образования помутнения Количество добавляемого 0,01 н раствора NaCl можно уменьшить до 0,5 мл Объем прибавленного 0,01 н раствора суммируют Последняя добавка, не приведшая к помутнению не учитывается, а из предпоследней добавки учитывается только половина Расход 0,01 н раствора NaCl пересчитывают на 0,1 н и прибавляют к 100,0 мл 0,1 н раствора

Титруют в затененном месте

Растворы

Хлорид натрия, 0,1 н. Растворяют 5,4190 г хлорида натрия х. ч., высушенного при 300 °С, в 1 л воды в мерной колбе. 1000 мл этого раствора соответствует 1000 мг серебра.

Хлорид натрия, 0,01 н. Растворяют 0,5419 г хлорида натрия х. ч. в воде и разбавляют до 1 л водой в мерной колбе. 1 мл такого раствора соответствует 0,1 мг серебра.

Титр растворов хлорида натрия можно проверить по чистому серебру (99,99 %), проводя титрование по приведенной прописи.

СУЛЬФАТ-ИОН

Определение сульфат-иона SO_4^{2-} в растворе

Титрование раствором нитрата бария

Ход анализа. Отбирают 10,0 мл раствора, содержащего 10—20 мг иона SO_4^{2-}, в колбу для титрования вместимостью 250 мл, добавляют 2 капли 0,1 %-ного этанольного раствора бромфенолового синего и добавляют по каплям разбавленную азотную кислоту HNO_3 (1 : 1) или аммиак NH_4OH (1 : 1) до установления бледно-зеленого окрашивания раствора.

Добавляют 1 мл 20 %-ного раствора уксусной кислоты CH_3COOH, 50 мл ацетона и 1 мл 0,2 %-ного свежеприготовленного раствора дитизона. Титруют 0,02 М раствором нитрата бария $Ba(NO_3)_2$ до перехода зеленого окрашивания в красное. Уравнение реакции:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} = \downarrow BaSO_4$$

1 мл 0,02 М раствора нитрата бария $Ba(NO_3)_2$ соответствует 1,921 мг SO_4^{2-}.

Мешают катионы, реагирующие с дитизоном. Мешающий ион Cl^- удаляют выпариванием с HNO_3.

Титрование раствором хлорида бария

Ход анализа. Отбирают 10,0 мл 0,1 М раствора сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ в колбу вместимостью 250 мл. Добавляют 30 мл воды, 45 мл метанола, 2 капли 0,2 %-ного водного раствора ализаринового красного С (ализаринсульфоната натрия). Затем прибавляют по каплям разбавленную HCl (1 : 10) до появления желтой окраски раствора.

Быстро титруют 0,1 н. раствором хлорида бария (12,22 г/л $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, pH 3,0—3,5), пока не будет добавлено ~90 % титранта. Добавляют еще 3 капли раствора ализаринового красного С и продолжают титрование по каплям при энергичном перемешивании. Новую каплю титранта добавляют лишь через 3—5 с после исчезновения окраски от предыдущей капли. Титрование заканчивают при появлении неисчезающей бледно-розовой окраски.

1 мл 0,1 н. раствора хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ соответствует 1,921 мг SO_4^{2-}.

Титрованию мешают многие катионы и анионы, поскольку они соосаждаются осадком $BaSO_4$. Поэтому проводят предварительное отделение мешающих катионов пропусканием раствора через ионообменную колонку высотой ~15 см, диаметром ~1,6 см, заполненную смолой дауэкс 50 или 50W или амберлит IR 120, с размером зерна 50—100 меш

Для переведения смолы в H^+ форму через колонку пропускают 3—4 объема равных объему колонки 3 н раствора HCl, затем такой же объем воды

Анализируемый раствор объемом ~10,0 мл пропускают через колонку со скоростью 2 мл/мин в колбу вместимостью 250 мл и вымывают раствор 30 мл дистиллированной воды, пропуская их отдельными порциями

В элюате сульфат находится в виде серной кислоты В колбу к элюату добавляют 45 мл этанола и 3 5 мл 0 5 н раствора ацетата магния $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ для частичной нейтрализации серной кислоты (Mg^{2+} менее других соосаждается осадком $BaSO_4$) Добавляют 2 капли 0 2 %-ного раствора ализаринового красного С и титруют 0 1 н раствором $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, как описано выше

Определение сульфата в производственных сточных водах

Титрование раствором нитрата бария

Ход анализа Пробу анализируемой воды пропускают через ионообменную колонку с катионитом в H^+ форме Отбирают 10 0—25 0 мл элюата в колбу для титрования, доводят pH до 5,6, добавляют 2 капли 0 3 %-ного водного раствора карбоксиарсеназо и равный объем ацетона или этанола Титруют 0 01 н раствором нитрата бария $Ba(NO_3)_2$ до перехода фиолетовой окраски в сине голубую

1 мл 0 01 н раствора нитрата бария $Ba(NO_3)_2$ соответствует 0,9606 мг SO_4^{2-} или 0,3206 мг серы Титр раствора $Ba(NO_3)_2$ устанавливают в тех же условиях по стандартному раствору сульфата натрия Na_2SO_4 или серной кислоты H_2SO_4

Для установления pH 5 6 в растворе к нему можно добавить 10 мл буферного раствора, состоящего из 100 мл 0 2 н раствора уксусной кислоты CH_3COOH и 900 мл 0,2 н раствора ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$

Определение примеси сульфата в хлориде натрия

Титрование раствором хлорида бария

Ход анализа При содержании SO_4^{2-} выше 0 2 % навеску соли ~50 мг растворяют в 10 мл воды, добавляют 5 капель 0,2 %-ного водного раствора ортанилового К 1 каплю 0 1 н раствора HCl и 20 мл ацетона. Титруют из микробюретки 0 02 н раствором хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ до перехода красно фиолетового окрашивания в серо синее

1 мл 0 02 н раствора хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ соответствует 1,921 мг SO_4^{2-}

При меньшем содержании (0,2—0 02 %) SO_4^{2-} берут бо́льшую навеску соли, растворяют ее, удаляют натрий Na^+ пропусканием раствора через ионообменную колонку с катионитом КУ 2 в H^+ форме Элюат и промывные воды частично нейтрализуют добавлением аммиака до появления запаха Раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в малом объеме воды и ведут определение, как описано выше

Определение серы в ванне низкотемпературного сульфидирования

Титрование раствором хлорида бария

Ход анализа Помещают 2 г порошкообразной пробы в мерную колбу вместимостью 250 мл, растворяют в воде и разбавляют до метки Ра-

створ фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу. Отбирают 10,0 мл раствора (0,08 г исходной пробы) в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 10 мл воды, 20 мл 30 %-ного раствора пероксида водорода H_2O_2 (для окисления серы до SO_4^{2-}) и нагревают до кипения. После охлаждения вводят 25 мл буферного раствора с pH 5,5, добавляют 35 мл этанола и 75 мл ацетона, 2—3 капли 0,3 %-ного водного раствора карбоксиарсеназо и титруют 0,05 н. раствором хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ до перехода фиолетового в сине-голубое окрашивание.

1 мл 0,05 н. раствора хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ соответствует 2,401 мг SO_4^{2-}. Буферный раствор с pH 5,6 готовят смешиванием 900 мл 0,2 н. раствора ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и 100 мл 0,2 н. раствора уксусной кислоты CH_3COOH.

ФТОР

Определение F^- в растворе

Аргентометрический метод

Ход анализа. К нейтральному раствору, содержащему ~200 мг фторид-иона, добавляют 2 капли 0,2 %-ного раствора метилового красного в этаноле (60 : 40). Устанавливают pH 4,1—4,8 добавлением по каплям 2 н. раствора HNO_3 до начала перехода окраски индикатора из красной в желтую (промежуточный оранжевый цвет). Добавляют к раствору на холоду 300 мл насыщенного раствора хлорида свинца $PbCl_2$ и хорошо перемешивают. Через 12 ч фильтруют через стеклянный фильтр G4 и промывают осадок насыщенным раствором фторохлорида свинца PbClF. В конце промывают 2 раза дистиллированной водой.

Осадок на фильтре растворяют в 2 н. растворе HNO_3, собирая фильтрат в колбу для титрования. Добавляют избыток 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$, 2 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов и титруют 0,1 н. раствором роданида аммония NH_4SCN до появления слабого красно-коричневого окрашивания.

1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 1,900 мг фтора F^-. Мешает ртуть (I), она так же осаждается роданидом. Уравнение реакции осаждения фторида

$$2F^- + 2PbCl_2 = \downarrow 2PbClF + 2Cl^-$$

Реакция осаждения после растворения осадка PbClF

$$AgNO_3 + Cl^- = \downarrow AgCl + NO_3^-$$

Реакция обратного титрования

$$Ag^+ + (NH_4)SCN = \downarrow AgSCN + NH_4^+$$

Роданометрически титруется хлорид-ион, эквивалентный иону фторида.

Осадок фторохлорида свинца можно в стеклянном фильтре просушить в течение 2 ч при 130 °С и взвесить. Фактор пересчета фторохлорида свинца PbClF на фтор — 0,0726l.

Реактив

Промывная жидкость. Насыщенный раствор фторохлорида свинца PbClF. Готовят два раствора. 1. Растворяют 100 г нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ в 200 мл воды. 2. Растворяют 1,0 г фторида натрия NaF

в 100 мл воды и добавляют 2 мл концентрированной HCl Оба раствора смешивают, дают осадку PbClF полностью осесть, декантируют маточный раствор и осадок промывают декантацией 4—5 раз порциями по 200 мл холодной воды К промытому осадку приливают 1 л холодной воды и дают стоять 2—3 ч, помешивая время от времени стеклянной палочкой Затем раствор фильтруют через фильтр синяя лента с фильтробумажной массой Прибавляют к осадку PbClF воды, размешивают и получают следующую порцию раствора для промывания

Можно готовить раствор из ацетата свинца Растворят 10 г $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ в 20 мл воды и вливают в 100 мл раствора, содержащего 1 г NaF и 2 мл концентрированной HCl Жидкость перемешивают, дают осадку отстояться раствор декантируют и далее поступают, как описано выше

Ториметрический метод

Ход анализа К 25 мл раствора, содержащего ~0 05 г фторида, прибавляют 0,4 мл (8 капель) 0,1%-ного раствора ализаринового красного С и по каплям 0,1 н раствор гидроксида натрия до перехода желтой окраски индикатора в красно фиолетовую затем добавляют по каплям 0,1 н раствор HCl (или HNO_3) до перехода окраски раствора в малиново желтую Переход окраски должен произойти от добавления одной капли раствора HCl (или HNO_3) Добавляют 2 5 мл буферного раствора с pH 2 9—3 0, доводят объем раствора до 50 мл и титруют 0 05 н раствором нитрата тория $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ до перехода желтой окраски раствора в слабо розовую

Титрование при электрическом освещении не дает четкого перехода окраски, поэтому титрование нужно проводить при дневном освещении Уравнение реакции

$$4F^- + Th(NO_3)_4 = \downarrow ThF_4 + 4NO_3^-$$

1 мл 0 05 н раствора нитрата тория $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ соответствует 0 9500 мг фтора Определению мешают SO_4^{2-} и PO_4^{3-}, не мешают ионы Cl^-, NO_3^- и ClO_4^-

Буферный раствор pH 2 9—3 0

Нейтрализуют 200 мл 1 н раствора монохлоруксусной кислоты $CH_2ClCOOH$ (M=94 50) 1 н раствором гидроксида натрия NaOH по фенолфталеину, добавляют еще 200 мл 1 н раствора $CH_2ClCOOH$ и разбавляют водой до 1 л

Определение микрометодом

Ход анализа 1 Отбирают 25 0 мл раствора, содержащего 2—10 мг фторида, прибавляют 10 мл буферного раствора с pH 5,0 6 5, 8—10 капель 0,1 %-ного раствора пирокатехинового фиолетового, затем титруют из микробюретки 0 05 н раствором нитрата тория $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ до перехода разовой окраски в голубую

1 мл 0 05 н раствора нитрата тория $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ соответствует 0 9500 мг фтора

Буферный раствор pH 5,0—6,5

К 200 мл 1 н раствора ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ добавляют 60 мл 1 н раствора HCl и разбавляют водой до 1 л

2 К 50 мл анализируемого раствора, содержащего ~0 1 мг фторида добавляют 20 мл буферного раствора с pH 2 2 -2 3, 1 5 мл

0,03 %-ного раствора индикатора метилтимолового синего и титруют 0,001 М раствором нитрата тория $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ до появления синего окрашивания.

1 мл 0,001 М раствора нитрата тория $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ соответствует 0,07600 мг фторида F^-.

Буферный раствор, pH 2,2—2,3

Смешивают 32,6 мл раствора лимонной кислоты с 67,4 мл точно 0,1 н. раствора HCl (из фиксанала). Раствор лимонной кислоты готовят растворением 21,014 г кристаллической лимонной кислоты $C_6H_8O_7 \cdot 7H_2O$ в воде, добавляют к раствору 200 мл 1 н. раствора NaOH и разбавляют водой до 1 л в мерной колбе.

Определение общего содержания фтора в ванне электролита борофтороводородного свинцевания

Аргентометрический метод

Ход анализа. Отбирают 10,0 мл разбавленного в 10 раз электролита (1 мл исходного раствора) в коническую колбу на 250 мл, добавляют 50 мл воды, 7—8 капель 1 %-ного этанольного раствора фенолфталеина и нейтрализуют 20 %-ным раствором карбоната натрия Na_2CO_3 по каплям до появления розового окрашивания. Смесь нагревают до кипения, осадок карбоната свинца отфильтровывают через фильтр синяя лента и промывают 2—3 раза водой. Осадок выбрасывают. К фильтрату с промывными водами прибавляют 4 г сухого карбоната натрия Na_2CO_3 и кипятят 30 мин, не выпаривая раствора. После охлаждения добавляют 4—5 капель 0,1 %-ного водного раствора метилового оранжевого, 20 мл 1 н. раствора HCl и 2 н. раствора азотной кислоты HNO_3 до кислой реакции. Раствор кипятят 1 ч с обратным воздушным холодильником. После охлаждения нейтрализуют избыток кислоты 1 н. раствором гидроксида натрия NaOH, затем раствор подкисляют по каплям 2 н. азотной кислотой HNO_3 до кислой реакции по метиловому оранжевому (до красного окрашивания). Раствор переводят в стакан на 500 мл, добавляют 2 мл соляной кислоты HCl (1 : 1), 20 мл 20 %-ного раствора нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$, 5 г кристаллического ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, нагревают на водяной бане 30 мин, затем охлаждают на льду и оставляют на 10 мин. Осадок хлорофторида свинца PbClF отфильтровывают через фильтр синяя лента, промывают 1 раз холодной водой, затем 4—5 раз промывной жидкостью (насыщенным раствором PbClF) и снова 1 раз холодной водой. Фильтр с осадком переносят в стакан, в котором проводилось осаждение, добавляют 100 мл 0,5 н. раствора HNO_3 и нагревают 5 мин на водяной бане. После растворения осадка PbClF к раствору добавляют 25,0 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ и выдерживают на водяной бане еще 30 мин. После охлаждения добавляют 2 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов и титруют избыток ионов Ag^+ 0,1 н. раствором роданида аммония NH_4SCN до появления красной окраски раствора.

1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 1,900 мг фтора.

ХЛОР

Определение хлорида Cl^- в растворе

Метод Мора

Ход анализа. Кислый раствор предварительно нейтрализуют добавлением сухого бикарбоната натрия $NaHCO_3$. Добавляют к раствору 2 мл

5 %-ного раствора хромата калия K_2CrO_4 и титруют 0,1 н. раствором нитрата серебра $AgNO_3$, хорошо взбалтывая смесь до прекращения исчезновения красно-коричневого окрашивания. Уравнение реакции осаждения хлорид-иона

$$Cl^- + AgNO_3 = \downarrow AgCl + NO_3^-$$

Уравнение реакции с хроматом (индикатор)

$$CrO_4^{2-} + 2AgNO_3 = \downarrow Ag_2CrO_4 + 2NO_3^-$$

В кислом растворе осадок Ag_2CrO_4 растворяется и превращается в дихромат

$$2Ag_2CrO_4 + 2H^+ = 4Ag^+ + Cr_2O_7^{2-} + H_2O,$$

который осадка с Ag^+ не дает и титрование становится невозможным.

1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 3,546 мг хлорида Cl^-.

Метод Фольгарда

Ход анализа. К слабоазотнокислому раствору соли хлорида добавляют точно отмеренный избыток 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$. Образовавшийся осадок AgCl отфильтровывают через сухой фильтр в сухую мерную колбу и доводят водой раствор до метки. Отбирают аликвотную часть раствора в колбу для титрования и определяют в нем избыток иона Ag^+. Для этого добавляют к раствору 20 мл 2 н. раствора HNO_3 на каждые 100 мл раствора, 2 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов и титруют 0,1 н. раствором роданида аммония при легком перемешивании до появления слабого красно-бурого окрашивания.

1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 3,546 мг хлорида Cl^-.

Для проведения титрования без отделения осадка AgCl фильтрованием к слабоазотнокислому раствору хлорида на каждые 0,05 г Cl^- добавляют 1 мл нитробензола. К смеси в колбе с притертой пробкой добавляют 0,1 н. раствор нитрата серебра с 1—4 мл избытка. Смесь хорошо взбалтывают 30—40 с, при этом осадок AgCl приобретает хлопьевидное строение и захватывается нитробензолом. Добавляют к смеси 20 мл 2 н. раствора HNO_3 на 100 мл раствора, 2 мл раствора индикатора (см. выше) и титруют 0,1 н. раствором роданида аммония, как описано выше. Красно-бурая окраска должна сохраняться несколько минут.

Метод Фаянса

Ход анализа. К раствору пробы хлорида добавляют 3—4 капли 0,2 %-ного этанольного раствора флуоресцеина (абсорбционный индикатор) и титруют 0,1 н. раствором нитрата серебра $AgNO_3$ до резкого перехода желто-зеленого окрашивания осадка в светло-розовое. Если переход окраски не выразителен, то добавляют к раствору 5 мл 2 %-ного раствора декстрина, который удерживает осадок AgCl в коллоидном состоянии. В точке эквивалентности происходит резкий переход окраски в розовую. Необходимо соблюдать точную нейтральность раствора.

1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 3,546 мг хлорида.

Определение хлорида в сточных производственных водах

Аргентометрический метод по Мору

Ход анализа Отбирают 100 0 мл исследуемой воды и нейтрализуют ее по лакмусу, добавляя по каплям раствора безводного карбоната натрия Na_2CO_3 (100 г/л) или разбавленной H_2SO_4 (1 4) до pH 5—10 Добавляют 1 мл раствора хромата калия K_2CrO_4 (10 г на 100 мл) и титруют 0 0282 н раствором нитрата серебра $AgNO_3$ до перехода желтой окраски в желто оранжевую

1 мл 0 0282 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 1 мг хлорида Cl^-

Если расход раствора нитрата серебра превышает 35 мл, то отбирают новую меньшую порцию анализируемой воды и разбавляют ее дистиллированной водой до 100 мл

Бромид Br^- и иодид ионы I^- титруются совместно с хлоридом по этому они должны определяться предварительно и учитываться при расчете содержания хлоридов

Ионы железа удаляют встряхиванием 100 мл воды с 1 г оксида цинка ZnO и последующим фильтрованием Гидроксиды железа отделяют фильтрованием При наличии иона Mn^{2+} более чем 0,25 мг в 1 л воды, его встряхивают с 0,5 г оксида магния MgO, затем отфильтровывают

Сульфит или сульфид ионы окисляют до сульфата добавлением по каплям 3 %-ного раствора пероксида водорода H_2O_2 Свободный сероводород H_2S отгоняют кипячением

Органические вещества разрушают кипячением с избытком 0,01 н раствора перманганата калия в щелочной среде После добавления нескольких капель 3 %-ного пероксида водорода (для обесцвечивания $KMnO_4$) воду отфильтровывают

Для устранения влияния красящих веществ пробу воды встряхивают со свежеосажденным гидроксидом алюминия $Al(OH)_3$ или активированным углем свободным от хлоридов, затем фильтруют

Для приготовления гидроксида алюминия в водном растворе сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ осаждают $Al(OH)_3$ действием концентрированного аммиака NH_4OH до запаха Осадок отфильтровывают, промывают до удаления сульфат иона и используют

Для приготовления 0 0282 н. раствора нитрата серебра отбирают 282 мл точно 0 1 н раствора $AgNO_3$ и разбавляют водой в мерной колбе до 1 л

Определение хлорида аммония в электролите аммиакатно-хлоридного цинкования

Аргентометрический метод

Ход анализа Отбирают 5,00 мл электролита в мерную колбу на 100 мл и разбавляют водой до метки Отбирают аликвотную часть 2 00 мл (0 1 мл исходного электролита) в колбу вместимостью 250 мл, добавляют 50 мл воды, 0 5 мл 5 %-ного раствора хромата калия K_2CrO_4 и титруют 0 1 н раствором нитрата серебра $AgNO_3$ до появления бурой окраски осадка

1 мл 0,1 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 5,349 мг хлорида аммония

Роданометрический метод

Ход анализа Отбирают 10 0 мл электролита в мерную колбу вместимостью 500 мл, добавляют 10 мл азотной кислоты HNO_3 (1 6) и раз

бавляют водой до метки. В колбу для титрования вместимостью 250 мл отбирают аликвотную часть 10,0 мл (0,2 мл исходного электролита), добавляют 80 мл воды, 10 мл HNO_3 (1 : 6), 5 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов и 20,0—25,0 мл 0,05 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$. Раствор с осадком перемешивают 2—3 мин и титруют избыток ионов Ag^+ 0,05 н. раствором роданида аммония до появления неисчезающей розовой окраски раствора.

1 мл 0,05 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 2,675 мг хлорида аммония NH_4Cl.

Определение перхлората ClO_4^-

Аргентометрический метод

Ход анализа. Помещают пробу 100—120 мг перхлората ClO_4^- в никелевый тигель, добавляют 3 г твердого гидроксида калия и приливают 3 мл *н*-пропилового спирта $CH_3CH_2CH_2OH$. Смесь осторожно выпаривают и расплавляют на слабом пламени. В расплавленном состоянии выдерживают 10 мин. После охлаждения плав растворяют в воде и переводят в коническую колбу для титрования. Раствор нейтрализуют 10 %-ным раствором азотной кислоты HNO_3 по лакмусу и добавляют после этого еще 10 мл HNO_3. Добавляют 25,0 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ для осаждения Cl^- иона и далее определяют избыток иона Ag^+ по Фольгарду (см. выше).

1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 9,946 мг перхлорат иона ClO_4^-.

ЦИАНИД ИОН

Определение CN^- в растворах

Аргентометрически по методу Либиха

Ход анализа. 1. К раствору синильной кислоты добавляют несколько капель 1 н. раствора KOH до слабощелочной реакции. Если анализируется раствор цианида щелочного металла, то добавление KOH не требуется. Титруют 0,1 н. раствором нитрата серебра $AgNO_3$ до появления первой мути.

Избыток цианида реагирует вначале с нитратом серебра, образуя растворимый комплекс $K[Ag(CN)_2]$ по уравнению

$$AgNO_3 + KCN = AgCN + KNO_3,$$

$$AgCN + KCN = K[Ag(CN)_2]$$

Когда будет достигнута точка эквивалентности, появляется осадок AgCN. Уравнение реакции

$$K[Ag(CN)_2] + AgNO_3 = 2AgCN + KNO_3$$

Титрование может проводиться в присутствии ионов Cl^-, так как AgCl растворим в цианиде. Аммонийные соли образуют растворимые комплексы с Ag^+ и поэтому мешают определению.

1 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 5,405 мг синильной кислоты HCN или 13,02 мг цианида калия KCN.

2. Исследуемый раствор, содержащий 0,15—0,20 г цианида CN^-, помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл, разбавляют водой

до ~150 мл добавляют 0,2 г сухого иодида калия KI, 3—4 мл концентрированного аммиака NH_4OH и титруют 0,1 н раствором нитрата серебра $AgNO_3$ хорошо взбалтывая до появления устойчивого помутнения. Наблюдения появления мути лучше проводить на черном фоне.

Аммиак растворяет образующийся в начале осадок AgCN, однако в конце титрования с избытком ионов Ag^+ образуется осадок AgI, который нерастворим в аммиаке и дает помутнение.

1 мл 0,1 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 5,204 мг цианида CN^-.

Аргентометрически по методу Мора

Ход анализа. К нейтральному раствору цианида добавляют немного взвеси гидроксида марганца $Mn(OH)_2$, добавляют 2 мл 5 %-ного раствора хромата калия K_2CrO_4 и титруют 0,1 н раствором нитрата серебра $AgNO_3$ при перемешивании до появления неисчезающего красно-коричневого окрашивания осадка.

1 мл 0,1 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 2,602 мг цианид-иона CN^-.

Реактив

Гидроксид марганца $Mn(OH)_2$. Для приготовления осадка гидроксида марганца, который должен связывать HNO_3, образующуюся в результате титрования свободной синильной кислоты, осаждают его из 1 н раствора сульфата марганца $MnSO_4$ добавлением избытка 1 н раствора гидроксида натрия. Осадок $Mn(OH)_2$ отфильтровывают, промывают до удаления иона SO_4^{2-} и размешивают с водой до состояния кашицы.

Аргентометрический метод
с применением 5-(4-диметиламинобензилиден) роданина

Ход анализа. К 100 мл раствора пробы, содержащей >5 мг/л цианида CN^-, добавляют 0,5 мл 0,02 %-ного раствора 5-(4-диметиламинобензилиден) роданина в ацетоне и титруют 0,01 н раствором нитрата серебра $AgNO_3$ до перехода окраски в красную (цвета семги).

1 мл 0,01 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$ соответствует 0,5204 мг цианида CN^-.

ЦИНК

Определение Zn^{2+} в растворе

Титрование ферроцианидом (II)

Ход анализа. К раствору, содержащему 0,10—0,15 г Zn^{2+} в колбе для титрования добавляют воды до 100 мл, затем 10 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 2), 5 г сухого сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$, 3 капли 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 и 3 капли 1 %-ного раствора феррицианида (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$, нагревают до 60 °C и медленно титруют 0,05 н раствором ферроцианида (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ (желтой кровяной соли). Добавление сульфата аммония и нагревание способствует переходу желатинообразного осадка $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ в более крупнозернистый. Титрование ведут до перехода сине-фиолетовой окраски раствора в бледно-зеленую. Через несколько секунд раствор снова становится светло-сине-фиолетовым. Титрование медленно продолжают до тех пор, пока зеленовато-желтая окраска будет удерживаться не менее 20—25 с. Уравнение реакции:

$3Zn^{2+} + 2K_4[Fe(CN)_6] = \downarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 6K^+$

1 мл 0,05 н раствора ферроцианида калия (II) $K_4[Fe(CN)_6]$ (желтой кровяной соли) соответствует 4,900 мг цинка. Титр раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ устанавливают по навеске электролитического цинка или стандартному раствору сульфата цинка.

Определение Zn^{2+} в сточных производственных водах

Титрование ферроцианидом (II)

Ход анализа. Отбирают объем воды, содержащий 2—50 мг цинка Zn^{2+}, добавляют разбавленную H_2SO_4 (1 : 3) до получения 0,5—1,5 н раствора H_2SO_4 в пробе. Добавляют к раствору 2—3 мл 3 %-ного раствора пероксида водорода H_2O_2 (или 5 %-ного раствора персульфата аммония) и кипятят до окисления железа и разрушения избытка реактива. Прибавляют по 0,7—0,8 г кристаллического сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ на каждые 50 мл раствора, 0,5—1 г кристаллического пирофосфата натрия $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ для комплексования Fe^{3+}, нагревают до 60 °С и добавляют 4 капли 1 %-ного раствора гексацианоферрата (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$, 2 капли 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 (или 0,2 %-ного раствора 3,3′-диметилнафтидина в ледяной уксусной кислоте). Жидкость перемешивают и титруют 0,05 н раствором гексацианоферрата (II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ при хорошем перемешивании до исчезновения сине-фиолетового окрашивания (с 3,3′-диметилнафтидином переход окраски от пурпурно-красной к зеленой). Добавляют 20—25 % избытка раствора титранта, дают постоять 2 мин и титруют обратным методом избыток гексацианоферрата (II) 0,05 н раствором сульфата цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ до перехода окраски из желто-зеленой в сине-фиолетовую (с 3,3′-диметилнафтидином — из зеленой в пурпурно-красную).

Между 0,05 н растворами гексацианоферрата (II) калия и сульфата цинка устанавливают соотношение путем титрования в тех же условиях.

Растворы

Гексацианоферрат (II) калия $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (желтая кровяная соль), 0,05 н. Молекулярная масса 422,41. Растворяют 10,56 г кристаллического гексацианоферрата (II) калия и 0,2 г карбоната натрия в воде и разбавляют раствор водой до 1 л. Растворы хранят в склянке темного стекла не более 2—3 мес.

Сульфат цинка $ZnSO_4$, 0,05 н. Растворяют 1,6343 г электролитического цинка в 20 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 4) и разбавляют водой до 1 л в мерной колбе.

Титр раствора можно проверить комплексометрически.

Глава 3 ОСНОВНЫЕ РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА[1]

АРГЕНТОМЕТРИЯ

Аргентометрически определяют галогениды (Cl^-, Br^- и I^-) цианиды и роданиды Рабочим раствором служит стандартный раствор нитрата серебра $AgNO_3$ Эквивалент $Э_{AgNO_3} = M_{AgNO_3} = 169{,}874$

Нитрат серебра $AgNO_3$

Свойства Белое кристаллическое вещество ($M = 169{,}874$) В чистом виде довольно устойчив, но примеси органических веществ вызывают его разложение с образованием дисперсного черного серебра Свет сильно ускоряет это разложение Реактив на коже рук, бумаге и тканях оставляет темные пятна Влажный препарат а также его растворы разлагаются на свету, поэтому реактив и его растворы хранят в темных склянках с притертыми пробками Нитрат серебра хорошо растворим в воде и органических растворителях, почти нерастворим в концентрированной HNO_3 Препарат марки ч д а содержит не менее 99,8 % $AgNO_3$, ч — не менее 99 75 %

Перекристаллизация Химически чистый препарат $AgNO_3$ получают перекристаллизацией обычного препарата из слабоазотнокислого раствора и последующим высушиванием соли при 150 °С в сушильном шкафу до постоянной массы

Приготовление растворов нитрата серебра

Обычно готовят растворы приблизительной требуемой нормальности, а затем устанавливают их титр по раствору хлорида натрия Для приготовления 0 1 н раствора 17 г нитрата серебра растворяют в воде и разбавляют раствор водой до 1 л Из перекристаллизованного препарата готовят раствор по точной навеске Растворяют 16 9874 г $AgNO_3$ в воде переводят в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют водой до метки *Нормальность раствора точно 0 1 н и не нуждается в проверке*

Раствор нитрата серебра можно готовить также из чистого металлического серебра (проба 999) Для этого растворяют 10,787 г серебра в 100 мл разбавленной HNO_3 (1 1), не содержащей примеси соляной кислоты После растворения серебра раствор кипятят до удаления оксидов азота, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют водой до метки Раствор по концентрации точно 0 1 н и не нуждается в установке титра Для определения хлоридов по методу Мора он не годится, так как его кислотность по азотной кислоте составляет примерно 0,5 н

Стандартизация растворов нитрата серебра

Раствор нитрата серебра стандартизируют по раствору хлорида натрия х ч, по раствору роданида калия или гравиметрическим методом В случае отсутствия хлорида натрия х ч его получают из обычного реактивного препарата

---

[1] В главе приняты следующие условные обозначения *М* — молекулярная масса, *А* — атомная масса, *Э* — эквивалент, ρ — плотность, *t* — температура

Хлорид натрия NaCl

Свойства. Белое кристаллическое вещество или мелкий кристаллический порошок. $M=58,443$; $\rho=2,17$; $t_{пл}=801\,°C$; $t_{кип}=1439\,°C$. Плохо растворим в концентрированной HCl. Растворимость NaCl мало возрастает с повышением температуры, при 25 °C она составляет 36,1 г, а при 100 °C — 39,6 г. Мало растворим в метаноле (1,41 г в 100 мл при 20 °C), еще меньше в этаноле (0,09 г при 17 °C). Препарат всех квалификаций содержит не менее 99,8 % NaCl.

Перекристаллизация. Насыщенный горячий раствор соли фильтруют, охлаждают льдом и насыщают раствор газообразным хлористым водородом. При этом выпадают кристаллы NaCl. На конец газоподводящей трубки укрепляют воронку для того, чтобы кристаллизирующаяся масса не закупорила выходного отверстия трубки. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз концентрированной HCl, отжимают между листами фильтровальной бумаги, сушат при 110—115 °C, растирают в ступке в порошок и прокаливают в муфельной печи при 500—600 °C до постоянной массы. Прокаливание можно вести и на газовой горелке, поместив тигель в отверстие асбестовой пластинки, закрепленной в наклонном положении, для того, чтобы избежать попадания продуктов сгорания газов, содержащих серу, внутрь тигля.

Перекристаллизовывавный NaCl из воронки Бюхнера можно поместить в выпарительную чашку, подсушить, затем нагреть до кипения и вылить расплавленную массу на совершенно чистую и сухую фарфоровую или керамическую плиту, затем разбить еще теплую застывшую массу на куски и растолочь в фарфоровой ступке. Очищенный препарат хранят в склянке с притертой пробкой неопределенно долгое время, так как он не гигроскопичен. (Обычная поваренная соль гигроскопична вследствие того, что она содержит примесь хлорида магния.)

Если имеется реактив х. ч., то его перед взятием навески следует прокалить при 500 °C до постоянной массы.

Приготовление 0,1 н. раствора хлорида натрия. Переводят 5,8443 г хлорида натрия х. ч. в мерную колбу, растворяют в воде и разбавляют водой до 1 л. Коэффициент нормальности раствора находят делением фактической массы навески на теоретическую (5,8443).

Стандартизация по методу Мора

Отбирают 25,0 мл 0,1 н. раствора хлорида натрия в колбу для титрования, добавляют 25 мл воды и 0,5 мл 10 %-ного водного раствора хромата калия K_2CrO_4. Титрование ведут в присутствии «свидетеля». Для приготовления «свидетеля» в другую такую же колбу помещают также 25,0 мл 0,1 н. раствора хлорида натрия, 25 мл воды, 0,5 мл 10 %-ного раствора K_2CrO_4 и добавляют 2—3 мл раствора нитрата серебра.

Раствор хлорида натрия титруют раствором нитрата серебра до появления слабой, но вполне ощутимой красно-коричневой окраски, которая сохраняется после сильного взбалтывания и отличается от цвета «свидетеля». Титрование нельзя вести на прямом солнечном свету, так как осадок AgCl разлагается, становясь сиреневым. Титрование при электрическом освещении, когда желтый цвет плохо заметен, не дает хороших результатов.

Вблизи конечной точки титрования осадок AgCl коагулирует, образуя крупные хлопья, оседающие на дно. Последние капли раствора $AgNO_3$ добавляют медленно, сильно перемешивая раствор для того, чтобы оттитровать адсорбированные ионы Cl^-.

Стандартизация по методу Фаянса

Отбирают 25,0 мл 0,1 н раствора хлорида натрия х. ч в колбу для титрования, добавляют 25 мл воды, прибавляют 3—5 капель 0,2 %-ного раствора флуоресцеина (или дихлорфлуоресцеина) и титруют 0,1 н раствором нитрата серебра до резкого перехода окраски из желто-зеленой в розовую

Стандартизация по 0,1 н раствору роданида калия

Отбирают 25,0 мл 0,1 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$ в колбу для титрования, добавляют 1 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов, 5 мл разбавленной HNO_3 (1:1) и титруют 0,1 н раствором роданида калия KSCN до появления слабо-розовой окраски жидкости над осадком, не исчезающей 30 с

Стандартизация гравиметрическим методом

Отбирают 25,0 мл раствора нитрата серебра в стакан вместимостью 300 мл, добавляют 100 мл воды, 1 мл разбавленной HNO_3 (1:1) и перемешивают. Осаждают ионы Ag^+ на холоду, добавляя медленно при перемешивании 40 мл 0,1 н раствора HCl. Осаждение AgCl и все последующие операции проводят при затенении. Полученную суспензию нагревают до кипения и перемешивают 1—2 мин для лучшей коагуляции осадка. Дают осадку отстояться и испытывают раствор на полноту осаждения, добавляя к прозрачной жидкости над осадком несколько капель 0,1 н раствора HCl. Стакан с содержимым оставляют в темном месте на 1—2 ч

Затем осадок AgCl отфильтровывают, перенося его во взвешенный стеклянный фильтрующий тигель № 3, высушенный при 110—130 °С. Тигель укрепляют в пробке колбы для отсасывания и, соединив ее с водоструйным насосом, осторожно сливают жидкость с осадка по палочке в тигель при слабом отсасывании. Осадок в стакане промывают декантацией 2—3 раза 0,01 н раствором HCl, затем осадок переносят в тигель. Последние частички осадка снимают со стенок стакана стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Осадок в тигле промывают небольшими порциями 0,01 н раствора HCl, не взмучивая осадка. Отсасывание не должно быть слишком сильным, чтобы промывная жидкость стекала по каплям. Осадок промывают 1—2 раза небольшими порциями воды. Тигель с осадком высушивают при 110—130 °С в сушильном шкафу до постоянной массы. Первый раз сушат 1—1,5 ч, повторно — 0,5 ч

Нормальность раствора вычисляют по формуле

$$N = a \cdot 1,1852/(v \cdot 0,016987),$$

где a — полученная масса AgCl, г, 1,1852 — фактор пересчета массы AgCl на $AgNO_3$, v — объем раствора, взятый для осаждения AgCl, мл, 0,016987 — теоретический титр 0,1 н раствора $AgNO_3$

АРСЕНОМЕТРИЯ

В арсенометрии рабочим раствором служит стандартный раствор арсенита натрия $NaAsO_2$ или арсенит-нитрита натрия $NaAsO_2 + NaNO_2$. Растворы арсенита и арсенит-нитрита готовят из мышьяковистого ангидрида и применяют главным образом для определения марганца. Титрование арсенит-нитритом проходит лучше, чем арсенитом

Триоксид мышьяка (мышьяковистый ангидрид) As_2O_3

Свойства

Белый аморфный порошок или стекловидные куски Образует различные модификации кристаллический As_2O_3 — в форме правильных октаэдров или тетраэдров ($\rho=3,86$) или моноклинных игл и листочков ($\rho=3,74$), $M=197{,}84$ Растворимость в 100 мл воды 1,2 г при 0 °C и 10 г при 100 °C, при этом образуется слабая мышьяковистая кислота Мало растворим в скипидаре, бензоле немного лучше в этаноле, эфире, хлороформе Хорошо растворим в растворах щелочных металлов и соляной кислоты (особенно при нагревании)

Очистка мышьяковистого ангидрида

Перекристаллизацию проводят из 20 %-ной горячей соляной кислоты путем охлаждения насыщенного раствора до 0 °C Выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием промывают водой и сушат в эксикаторе над серной кислотой до постоянной массы

Перекристаллизацию можно провести из раствора NaOH Растворяют 10 г гидроксида натрия в 35 мл воды нагретой до 60—70 °C хорошо перемешивая, добавляют 50 г мышьяковистого ангидрида Затем вливают 35 мл воды, через 10—15 мин отфильтровывают К охлажденному фильтрату при постоянном перемешивании осторожно вливают 35 мл серной кислоты плотностью 1,32 Когда выделившиеся кристаллы осядут на дно, их отфильтровывают промывают 120 мл воды и сушат Выход ~40 г

Приготовление растворов арсенита

Арсенит натрия

Ростеор 0,05 н Помещают 5 г безводного карбоната натрия Na_2CO_3 в стакан вместимостью 500 мл, добавляют 100 мл воды нагревают до кипения и растворяют в нем ~2,5 г триоксида мышьяка непрерывно перемешивая раствор После охлаждения раствор разбавляют водой до 300 мл, фильтруют и разбавляют водой до 1 л

Раствор 0,1 н Растворяют 5 г мышьяковистого ангидрида в небольшом объеме 10 %-ного раствора гидроксида натрия Раствор разбавляют водой, нейтрализуют серной кислотой H_2SO_4 (1 2) по фенолфталеину до обесцвечивания и прибавляют 20 г бикарбоната натрия $NaHCO_3$, растворенные в 500 мл воды Если появилась розовая окраска, добавляют еще H_2SO_4 до исчезновения окрашивания и разбавляют водой до 1 л Раствор устойчив в хранении длительное время

Арсенит нитрит натрия

Раствор 0,05 н Растворяют 1,3 г мышьяковистого ангидрида в 25 мл 4 н раствора гидроксида натрия при слабом нагревании и непрерывном размешивании стеклянной палочкой Затем раствор разбавляют холодной водой до 200 мл, осторожно добавляют 40 %-ный раствор H_2SO_4 до покраснения лакмусовой бумажки и сверх того еще 0,5—1,0 мл Избыток H_2SO_4 нейтрализуют бикарбоната натрия $NaHCO_3$ до нейтральной или слабощелочной реакции по лакмусу

К полученному раствору добавляют 0,85 г нитрита натрия $NaNO_2$, растворенного в 5 мл воды, смесь перемешивают и разбавляют водой до 1 л

Растворы арсенит-нитрита натрия хранят в бутылях закрытых резиновой пробкой с хлоркальциевой трубкой

Стандартизация растворов арсенита

Стандартизация раствора арсенита натрия
по стандартному раствору перманганата калия

В коническую колбу для титрования наливают 5—10 мл концентрированной HNO_3 и кипятят 2—3 мин для удаления оксидов азота. Добавляют воду до 75—100 мл, 5 мл концентрированной H_3PO_4, 5 мл 1 %-ного раствора нитрата серебра, 10 мл 10 %-ного раствора персульфата аммония и кипятят 1—2 мин. Охлаждают до комнатной температуры, приливают еще 50 мл воды, а затем пипеткой 25,0 мл стандартного 0,05 н. раствора перманганата калия. Титруют перманганат калия раствором арсенита натрия до появления желтовато-зеленой окраски, не изменяющейся при дальнейшем прибавлении арсенита. Вблизи конечной точки титрования арсенит добавляют по каплям с интервалом 8—10 с. Конечная окраска раствора не такая светло-желтая, как при титровании анализируемой пробы, содержащей железо.

Стандартизация 0,1 н. раствора арсенита натрия
по стандартному раствору иода

В колбу для титрования вливают 200 мл воды, прибавляют 25,0 мл 0,1 н. стандартного раствора иода, добавляют 2 мл концентрированной HCl и 2 г сухого бикарбоната натрия $NaHCO_3$. После растворения бикарбоната добавляют 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором арсенита натрия до обесцвечивания, тщательно перемешивая раствор. Реакция протекает более четко, чем с перманганатом.

Стандартизация раствора асенита натрия
и арсенит-нитрита натрия по стандартному образцу

Для установки титра берут стандартный образец чугуна или стали с содержанием марганца, близким к содержанию его в анализируемом материале. Навеску 0,5—1,0 г чугуна или стали в зависимости от содержания марганца растворяют в 30 мл смеси кислот (125 мл концентрированной H_2SO_4, 100 мл концентрированной H_3PO_4, 275 мл концентрированной HNO_3 и 500 мл воды) в конической колбе вместимостью 250 мл при нагревании на песчаной бане. После растворения содержимое колбы кипятят еще 3—5 мин для удаления оксидов азота. Если на дне колбы остаются неразложившиеся частицы, то их разминают сплюснутой на конце стеклянной палочкой, что ускоряет разложение. Осадок графита и диоксида кремния SiO_2 отфильтровывают, прибавив предварительно 25 мл воды.

Полученный раствор доводят водой до 50 мл, добавляют 5 мл 1 %-ного раствора нитрата серебра $AgNO_3$, 10 мл 20 %-ного раствора персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$, нагревают смесь до слабого кипения и кипятят 30—40 с, но не более 1 мин. Раствор при этом окрашивается в фиолетово-красный цвет. Прекратив нагревание, через 2—3 мин колбу с раствором охлаждают под струей проточной воды, добавляют к раствору 10 мл разбавленной H_2SO_4 (2 : 3) и 5 мл 1 %-ного раствора хлорида натрия NaCl. Титруют раствором арсенита или арсенит-нитрита сначала быстро до просветления, а затем медленно до полного исчезновения розового окрашивания.

Титр раствора по марганцу вычисляют по формуле

$$T_{Mn} = a\, n/(100\, v),$$

где a — содержание Mn в стандартном образце, %, n — навеска стандартного образца, г, v — объем раствора арсенита или арсенит-нитрита, затраченный на титрование навески стандартного образца, мл.

АСКОРБИНОМЕТРИЯ

В аскорбинометрии рабочим раствором служит стандартный раствор аскорбиновой кислоты, которая окисляется по уравнению

$$3C_6H_8O_6 = 3C_6H_6O_6 + 6H^+ + 6e$$

Аскорбинометрию применяют для *определения* I_2, IO_3^-, BrO_3^-, VO_3^-, CrO_4^{2-}, NO_3^-, MnO_4^-, AsO_4^{3-}, ClO_3^-, $ClNH_2$ (хлорамин), ClO^-, Cu^{2+}, Ce (IV), Sn (IV), Ag^+, Hg^{2+}, H_2O_2, PbO_2, $Fe(CN)_6^{3-}$, MnO_2, $S_2O_8^{2-}$ и ряда органических соединений.

Окислительно-восстановительный потенциал аскорбиновой кислоты при pH 7 и 21 °C равен +0,185 В. Аскорбинометрическое определение Fe^{3+} является одним из лучших, так как при этом не мешают нитраты и фосфаты, присутствие фторидов вызывает незначительную ошибку. Недостатком является малая устойчивость титрованного раствора аскорбиновой кислоты при хранении.

Аскорбиновая кислота $C_6H_8O_6$

Бесцветные пластинчатые кристаллы кислого вкуса, без запаха, *М* = 176,12. Растворяется 1 ч. (по массе) в 5 ч. воды или 40 ч. этанола. Плавится при 192 °C с разложением. Допустимые пределы $t_{пл}$ = 186—190 °C. Содержание основного вещества не менее 99,0 %. Эквивалент аскорбиновой кислоты *Э* = 88,06.

Приготовление растворов

Для приготовления 0,1 н. раствора 8,85 г аскорбиновой кислоты растворяют в 1 л воды, к которой добавлено 0,1 г комплексона III и 4 мл концентрированной муравьиной кислоты. Растворы хранят в темных бутылях в прохладном месте (в холодильнике при 0 °C). Титр раствора изменяется не более, чем на 0,1 % за сутки.

Следы металлов ускоряют разложение аскорбиновой кислоты. Поэтому раствор готовят на воде, перегнанной в стеклянном аппарате; комплексон III добавляют для связывания следов металлов. Бактериальное разложение аскорбиновой кислоты устраняют добавлением муравьиной кислоты.

Для определения Fe^{3+} готовят 0,1 н. раствор аскорбиновой кислоты растворением 8,85 г препарата в 0,1 н. раствор HCl, добавляют 100 г роданида аммония NH_4SCN и доводят раствор 0,1 н. раствором HCl до 1 л. Такой раствор довольно устойчив, им можно титровать Fe^{3+} без добавок индикатора, так как роданида аммония вполне достаточно в растворе.

0,01 н. растворы готовят так же, как и 0,1 н., но при этом берут соответственно меньшую навеску аскорбиновой кислоты.

Стандартизация растворов

Стандартизация по соли Мора

Растворяют ~1 г (0,9804 г) соли Мора в 10 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 1), нагревают раствор и окисляют Fe^{2+} добавлением по каплям 3 %-ного пероксида водорода H_2O_2, кипятят для удаления избытка H_2O_2 и после охлаждения разбавляют водой до 100 мл. Нейтрализуют раствор разбавленным аммиаком NH_4OH (1 : 1) по каплям до появления

мути $Fe(OH)_3$, которую растворяют добавлением по каплям разбавленной HCl (1:1). Раствор нагревают до 40—50 °С и титруют раствором аскорбиновой кислоты до исчезновения красного окрашивания. Если раствор аскорбиновой кислоты приготовлен без добавления роданида аммония, то к титруемому раствору необходимо добавить перед титрованием 10 мл 10 %-ного раствора роданида аммония.

Титр раствора аскорбиновой кислоты можно устанавливать по 0,1 н. раствору железоаммонийных квасцов. Для этого отбирают в колбу 25,0 мл титрованного раствора железоаммонийных квасцов, разбавляют водой вдвое, нейтрализуют аммиаком (1:1) по каплям до появления мути, которую растворяют добавлением по каплям HCl (1:1), добавляют индикатор, если требуется, нагревают и титруют, как навеску соли Мора.

Кислотность титруемого раствора должна быть в пределах 0,015—0,030 н.

Стандартизация по 0,1 н. раствору иода

В колбу для титрования отбирают 25,0 мл стандартного 0,1 н. раствора иода. Медленно титруют иод раствором аскорбиновой кислоты до перехода бурой окраски в желтую. Добавляют 2 мл 1 %-ного раствора крахмала и дотитровывают синий раствор до обесцвечивания.

По раствору иода стандартизуют раствор аскорбиновой кислоты, приготовленный без добавления роданида аммония.

Стандартизация по 0,1 н. раствору иодата калия KIO_3

Отбирают в колбу для титрования 20,0 мл 0,1 н. раствора KIO_3, прибавляют 1 г сухого иодида калия KI и 5 мл 2 н. раствора HCl. Титруют выделившийся иод раствором аскорбиновой кислоты до исчезновения окраски. Крахмал в данном случае неприменим, так как он уменьшает скорость реакции.

Индикатор вариаминблау. Порошок сине-зеленого или фиолетового цвета, растворим в воде. Для приготовления 1 %-ного раствора растирают в фарфоровой ступке 1 г индикатора с небольшим количеством воды, затем разбавляют водой или 0,1 н. раствором HCl до 100 мл и раствор фильтруют через складчатый фильтр. На каждые 100 мл титруемого раствора прибавляют 0,1—0,2 мл 1 %-ного раствора вариаминблау.

Вариаминблау является редокс-индикатором в кислой среде. Окисленная форма имеет синюю или красную окраску, восстановленная форма бесцветна. Переход окраски обратим. Сильные окислители постепенно разрушают индикатор.

При определении Fe^{3+} титрованием аскорбиновой кислотой индикатор добавляют незадолго до наступления точки эквивалентности, так как сильно окисляющий раствор частично разрушает индикатор. Для ускорения реакции титруемый раствор нагревают до 40—50 °С. Титрование с вариаминблау дает более точные результаты, чем с роданидом аммония.

ДИХРОМАТОМЕТРИЯ

В дихроматометрии рабочим раствором является титрованный раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Применяют для титрования Fe^{2+}.

Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$

Оранжево-красные кристаллы, $M = 294,19$, $\rho = 2,69$, $t_{пл} = 398$ °С. Начинает разлагаться при нагревании выше 700 °С. Кристаллизуется без воды.

Весьма устойчив в сухом виде и в растворенном состоянии. Растворимость в 100 мл воды при 20 °С 12,4 г, при 100 °С 94,1 г, в этаноле не растворим. Препарат дихромата любой квалификации содержит не менее 99,8 % $K_2Cr_2O_7$. Титрованные растворы дихромата можно готовить по точной навеске перекристаллизованного реактива.

Дихромат калия не разлагается при кипячении в кислых растворах. В растворе не действует на резину. Следует остерегаться вдыхания его пыли. Работать с ним следует в резиновых перчатках под тягой.

Для перекристаллизации растворяют 100 г дихромата калия в 150 мл воды при нагревании до кипения. Энергично размешивая, раствор выливают в фарфоровую чашку тонкой струйкой для получения мелких кристаллов. Охлаждают раствор ледяной водой и выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием на воронке Бюхнера. Кристаллы сушат 2—3 ч при 100—105 °С, растирают в порошок и окончательно высушивают при 200 °С в течение 10—12 ч. Чистота 99,97—100,00 % $K_2Cr_2O_7$.

Для получения дихромата калия 300 г хромата калия K_2CrO_4 растворяют в 500 мл воды, раствор фильтруют, прибавляют смесь 117 мл концентрированной HNO_3 с 250 мл воды и перемешивают. Раствор выпаривают на водяной бане до появления кристаллической пленки, охлаждают, отфильтровывают выпавшие кристаллы с отсасыванием и отжимают между листами фильтровальной бумаги. Препарат сушат 3 ч при 100—105 °С, затем 10—12 ч при 200 °С.

Эквивалент дихромата калия $Э = M/6 = 49{,}032$. Окислительный потенциал дихромата $E = +1{,}36$ В.

Приготовление раствора

Для приготовления 0,1 н. раствора требуется 4,9032 г перекристаллизованного дихромата калия растворить в мерной колбе вместимостью 1 л в воде и водой разбавить до метки.

Растворы дихромата часто готовят с заданным титром для определения Fe, FeO или Fe_2O_3. Если, например, растворить 2,1960 г дихромата в 1 л воды, то такой раствор будет иметь титр по железу $T = 0{,}0025$ г/мл. Нормальность его $N = 0{,}04476$.

Стандартизация раствора

Большие количества раствора дихромата готовят приблизительной нормальности, а затем устанавливают их нормальность.

Титр раствора дихромата устанавливают или проверяют по оксиду железа, стандартному образцу железной руды или по чистому железу (фортепианной проволоке).

Для установки титра оксид железа предварительно высушивают при 100—105 °С до постоянной массы. Около 0,2 г оксида железа или стандартного образца железной руды (например, № 1 а) растворяют в 20—25 мл концентрированной HCl с добавлением 10—20 капель 10 %-ного раствора хлорида олова $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ при нагревании на песчаной бане до полного растворения, закрыв колбу часовым стеклом. В присутствии $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворение происходит быстрее. Навеску можно растворить также в концентрированной HCl без добавления раствора хлорида олова.

После полного растворения навески (отсутствие темных частичек на дне колбы) раствор разбавляют до объема 30—40 мл водой, нагревают почти до кипения и по каплям при непрерывном размешивании, добавляют 10 %-ный раствор $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ до полного обесцвечивания

При этом Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} Избыток $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ допускается не более 1—2 капель Раствор охлаждают в проточной воде до комнатной температуры и добавляют к нему 10 мл насыщенного раствора хлорида ртути $HgCl_2$ Через 10 мин к нему добавляют воду до 200 мл, 25 мл смеси Кнопа (150 мл концентрированной H_2SO_4 вливают в 500 мл воды, после охлаждения добавляют 150 мл концентрированной H_3PO_4 и доводят объем водой до 1 л), добавляют 3—5 капель 1 %-ного раствора дифениламиносульфоната натрия и титруют раствором дихромата до перехода окраски раствора из чисто зеленой в серо-зеленую, после чего титруют по одной капле до появления устойчивого фиолетового окрашивания Титровать можно в присутствии 5 капель 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 При этом наблюдается переход светло-зеленой окраски в сине-фиолетовую Зеленая окраска вблизи конечной точки титрования усиливается (цвет иона Cr^{3+})

В присутствии фенилантраниловой кислоты в качестве индикатора титруют до перехода светло-зеленого окрашивания в красно-фиолетовое (вишнево-красное), применяют 3—5 капель 0,2 %-ного раствора индикатора

По расходу дихромата вычисляют его титр по железу

Для установки титра по чистому железу (фортепианной проволоке) 3—4 навески ее по 0 15—0,20 г растворяют при нагревании в 40—50 мл разбавленной H_2SO_4 (7 9) в колбе с клапаном Бунзена предварительно добавив в колбу 0 3—0 5 г бикарбоната натрия $NaHCO_3$ После полного растворения железа содержимое колбы слегка кипятят и затем охлаждают, не открывая пробки Раствор разбавляют водой до 200 мл до бавляют 25 мл смеси Кнопа, две капли 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 и титруют раствором дихромата до появления устойчивого сине-фиолетового окрашивания

Смесь Кнопа добавляют к титруемому раствору для повышения кислотности и связывания ионов Fe^{3+}, образующихся при титровании, в бесцветный комплекс $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$ Разбавление титруемого раствора способствует уменьшению интенсивности зеленой окраски от образующихся ионов Cr^{3+}

БРОМАТОМЕТРИЯ

В броматометрии в качестве рабочего стандартного раствора применяют раствор бромата калия (бромноватокислого калия)

Бромат калия $KBrO_3$

Белое кристаллическое вещество, $M=167{,}008$, $\rho=3{,}24$ При 434 °C плавится и разлагается на KBr и O_2 Бромат калия может вызывать воспламенение этанола и глицерина Растворимость бромата калия в 100 мл воды 6 95 г при 20 °C, 49 8 г при 100 °C Хранят в банках из оранжевого стекла с притертой пробкой Может служить исходным веществом для установки титра раствора тиосульфата натрия

Бромат калия перекристаллизовывают из водного раствора и затем высушивают в сушильном шкафу при 150—180 °C Из препарата х ч можно готовить титрованные растворы без очистки Препараты х ч и ч д а содержат не менее 99,8 % $KBrO_3$, чистые — не менее 99 5 %

Положительно пятивалентный бром в бромате калия в реакции окисления-восстановления превращается в одновалентный ион бромида

$$BrO_3^- + 6e + 6H^+ = Br^- + 3H_2O$$

Окислительно восстановительный потенциал $E_0 = 1{,}42$ В. Эквивалент бромата калия $Э = M/6 = 27{,}835$ г.

Приготовление 0,1 н. раствора бромата калия

Для приготовления 0,1 н. раствора 2,7835 г бромата калия х. ч. или перекристаллизованного и высушенного 1—2 ч при 180 °С растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Для определения Sb (III) и As (III) готовят растворы бромата калия с заранее заданным титром. Для определения Sb (III) растворяют в воде 1,3708 г бромата калия и в мерной колбе разбавляют раствор до 1 л; 1 мл такого раствора соответствует 3 мг Sb(III). $T_{Sb} = 0{,}003000$ г/мл. Для определения As (III) 1,4840 г бромата калия растворяют в воде и доводят объем в мерной колбе до 1 л. 1 мл такого раствора соответствует 2 мг As (III). $T_{As} = 0{,}002000$ г/мл.

Раствор бромата калия устойчив неограниченно долгое время.

Стандартизация растворов бромата

В случае необходимости титр раствора бромата калия проверяют по раствору тиосульфата натрия, мышьяковистому ангидриду или металлической сурьме.

Стандартизация по раствору тиосульфата натрия

Отбирают пипеткой 25,0 мл приготовленного 0,1 н. раствора бромата калия в колбу для титрования. Прибавляют 5 мл 4 н. раствора HCl или 5 мл разбавленной H_2SO_4 (1:5) и 10 мл 20 %-ного раствора иодида калия KI. Смесь перемешивают, дают постоять 10 мин и разбавляют водой до 150—200 мл. Выделившийся иод титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, прибавляя вблизи конечной точки титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

Стандартизация по мышьяковистому ангидриду

Готовят 250 мл 0,1 н. раствора арсенита натрия. Для этого 1,2365 г мышьяковистого ангидрида As_2O_3 ($Э = 49{,}46$) растворяют в 10—15 мл 1 н. раствора NaOH. Прибавляют к раствору 1 н. раствор H_2SO_4 или HCl до нейтральной или слабощелочной реакции по лакмусу. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл, тщательно промывают стакан, в котором проводилось растворение, и воронку водой, после чего доводят раствор в колбе водой до метки и хорошо перемешивают.

Для титрования отбирают пипеткой 25,0 мл приготовленного раствора арсенита в колбу для титрования, добавляют 20 мл 24 %-ной соляной кислоты ($\rho = 1{,}12$), прибавляют 5—6 капель 0,1 %-ного раствора метилового оранжевого, слегка подогревают и титруют 0,1 н. раствором бромата, хорошо перемешивая раствор.

Бромноватая кислота окисляет арсенит

$$2HBrO_3 + 3As_2O_3 = 2HBr + 3As_2O_5$$

После окончания окисления арсенита небольшой избыток бромата окисляет накопившийся в растворе бромистый водород

$$HBrO_3 + 5HBr = 3Br_2 + 3H_2O,$$

а выделившийся в результате реакции бром разрушает индикатор — азокраситель и раствор изменяет бледно-розовую окраску на бледно-желтую.

Индикатор разрушается вблизи конечной точки титрования вследствие того что в месте падения капли бромата создается временный избыток ионов бромата BrO_3^-, что и сопровождается выделением свободного брома. Поэтому вблизи конечной точки добавляют еще 2—3 капли раствора индикатора и титруют далее медленно хорошо перемешивая раствор после добавления каждой капли раствора бромата.

В качестве индикатора вместо метилового оранжевого можно применять метиловый красный а также 0,1—0,2 %-ные водные растворы красителей бордо фуксина нафтолового сине-черного или бриллиант понсо 5R.

Стандартизация по сурьме

Растворяют 0,13—0,15 г растертой в порошок сурьмы в 15 мл концентрированной H_2SO_4 при нагревании. Раствор по охлаждении разбавляют водой до 100 мл добавляют 3—5 капель 0,2 %-ного раствора метилового оранжевого или метилового красного и титруют раствором бромата калия до обесцвечивания. Титр раствора по сурьме получают путем деления навески сурьмы на объем расхода бромата.

БРОМОМЕТРИЯ (БРОМИД-БРОМАТНЫЙ МЕТОД)

Для определения многих органических соединений (фенола, анилина, окси- и аминопроизводных бензола) пользуются смесью бромата с бромидом ($KBrO_3$ и KBr), которые в кислой среде выделяют свободный бром

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 6KCl + 3Br_2 + 3H_2O,$$

бром в момент выделения бромирует органическое соединение. Избыток брома заменяют иодом, прибавляя в кислый раствор иодид калия

$$KI + HCl = KCl + HI,$$

$$Br_2 + 2HI = 2HBr + I_2$$

Иод выделившийся в количестве эквивалентном избыточному брому, титруют раствором тиосульфата натрия, добавляя вблизи конечной точки 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

Приготовление 0,1 н раствора бромид-бромата и его стандартизация

Растворяют в воде 2,7835 г бромата калия $KBrO_3$ и добавляют 10 г бромида калия KBr. После растворения солей раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят водой до метки.

Титр раствора устанавливают иодометрически. Отбирают 25,0 мл раствора бромид-бромата в колбу для титрования и прибавляют 25 мл концентрированной HCl. Прибавляют 10 мл 10 %-ного раствора иодида калия KI и через 3 мин оттитровывают выделившийся иод 0,1 н раствором тиосульфата натрия, добавляя в конце титрования 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

Для определения Al в магниевых сплавах с применением 8-оксихинолина применяют 0,5 н раствор бромид-бромата. Для приготовления такого раствора ~14 г $KBrO_3$ и 50 г KBr растворяют в воде, раствор фильтруют и разбавляют водой до 1 л.

Для стандартизации раствора отбирают калиброванной пипеткой 5,00 мл раствора бромид-бромата в колбу для титрования, добавляют 40 мл воды, 10 мл 10 %-ного раствора KI и 20 мл разбавленной HCl

(1 1). Закрыв колбу резиновой пробкой, хорошо перемешивают, дают постоять 3 мин, разбавляют водой до ~150 мл и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока бурая окраска иода не станет светло-желтой. Затем добавляют 2—3 мл 0,5%-ного раствора крахмала и дотитровывают синий раствор до обесцвечивания.

ВАНАДАТОМЕТРИЯ

В ванадатометрии титрованным рабочим раствором является раствор ванадата аммония (ванадиевокислого аммония) NH_4VO_3.

Ванадат аммония NH_4VO_3

Белые или светло-желтые кристаллы; мало растворим в воде, этаноле, ацетоне и эфире. $M = 116,98$. Растворимость ванадата аммония в воде 0,65 г при 18 °C, 6,7 г при 70 °C в 100 мл (наибольшая растворимость). Аммиак повышает растворимость ванадата, соли аммония понижают ее, в насыщенном растворе хлорида аммония ванадат не растворяется. Водные растворы ванадата разлагаются вследствие гидролиза и желтеют. При температуре выше 135 °C в вакууме ванадат начинает терять NH_3. При прокаливании на воздухе разлагается на NH_3, H_2O и V_2O_5.

Технический препарат ванадата аммония содержит K^+, Na^+, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} и катионы других металлов, от которых он очищается перекристаллизацией. Для этого растворяют 100 г ванадата в смеси 1500 мл воды и 60 мл концентрированного аммиака при нагревании до 70 °C (не выше), дают раствору постоять 40 мин и фильтруют через складчатый фильтр, предварительно добавив к смеси 2 г активированного угля.

К фильтрату добавляют 20 г сухого хлорида аммония NH_4Cl (или 150 г NH_4NO_3), охлаждают до 0 °C, выпавший осадок отфильтровывают, промывают 2%-ным раствором NH_4Cl (или дистиллированной водой), а затем этанолом и сушат при 20—25 °C (не выше), выход ~70 г препарата ч. д. а.

В продажных реактивах марки ч. д. а. содержится не менее 99 %, а в чистых — не менее 98 % NH_4VO_3. Грамм-эквивалент ванадата аммония равен его молекулярной массе, так как ион VO_3^- при окислении принимает 1 электрон и пятивалентный ванадий при этом восстанавливается до четырехвалентного.

Приготовление растворов ванадата аммония

Чаще всего в аналитической практике применяют 0,1, 0,05, 0,01 и 0,001 н. растворы ванадата аммония. Для приготовления 0,1 н. раствора ~11,7 г ванадата аммония помещают в чистый литровый стакан и приливают 150—200 мл воды. Затем добавляют небольшими порциями 150 мл концентрированной H_2SO_4 при непрерывном энергичном помешивании, при этом вначале выпадает пятиокись ванадия — бурый осадок, который в дальнейшем растворяется в H_2SO_4 при перемешивании. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л и, тщательно обмыв стенки стакана, в котором производилось растворение, доводят объем водой до метки и перемешивают. Кислотность полученного раствора составляет ~6 н.

Растворы ванадата меньшей концентрации готовят растворением меньшей навески в 6 н. H_2SO_4. Растворы ванадата хранят на рассеянном свету в склянке с хорошо закрытой пробкой. Титр ванадата устойчив в течение нескольких лет.

Стандартизация растворов ванадата аммония

Растворы ванадата аммония стандартизуют по соли Мора, фортепианной проволоке, сернокислому гидразину, а также по оксиду железа или стандартному образцу железной руды, стандартизуют и по оксалату натрия.

Стандартизация по соли Мора

Для стандартизации 0,1 н. раствора ванадата аммония берут несколько навесок соли Мора по 1 г, предварительно растертых в ступке, и растворяют каждую из них в 25—30 мл воды, к которой добавлено 5 мл концентрированной H_2SO_4. Прибавляют 3—5 капель 0,1 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты и титруют Fe^{2+} раствором ванадата до изменения цвета раствора от бледно-голубого к вишнево-красному.

В качестве индикатора применяют также дифениламин или дифениламиносульфонат натрия. К титруемому раствору добавляют 5 капель 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 и титруют до перехода бесцветной окраски в сине-фиолетовую. После добавления 3—5 капель 1 %-ного водного раствора дифениламиносульфоната натрия титруют до появления красно-фиолетового окрашивания. Такие же навески соли Мора оттитровывают раствором дихромата известной нормальности, применяя тот же индикатор, с которым титровали раствором ванадата.

Нормальность раствора ванадата вычисляют по формуле

$$N = vN_{K_2Cr_2O_7}a_1/(v_1a),$$

где N — нормальность раствора ванадата, $N_{K_2Cr_2O_7}$ — нормальность раствора дихромата, v — израсходованный объем раствора дихромата, a_1 — навеска соли Мора, взятая для титрования раствором ванадата, v_1 — израсходованный объем раствора ванадата, a — навеска соли Мора, взятая для титрования раствором дихромата.

Если навески соли Мора были взяты одинаковыми, то множители a_1 и a сокращаются и формула принимает вид

$$N = vN_{K_2Cr_2O_7}/v_1$$

Удобно устанавливать нормальность раствора ванадата по 0,1 н. раствору соли Мора. Для этого оттитровывают растворами ванадата и дихромата одинаковые объемы (25,0 мл) раствора соли Мора с одним и тем же индикатором и вычисляют нормальность по вышеуказанной формуле.

Стандартизация по раствору дихромата калия через соль Мора

Отбирают 25,0 мл титрованного раствора (0,1 н.) $K_2Cr_2O_7$, добавляют 25 мл смеси Кнопа, воду до ~150 мл, 5 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты и титруют 0,1 н. раствором соли Мора до перехода фиолетовой окраски в зеленую.

Отбирают 25,0 мл стандартизируемого раствора ванадата, добавляют 25 мл смеси Кнопа, 40 мл разбавленной H_2SO_4 (1:3), воду до ~150 мл, 5 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты и титруют 0,1 н. раствором соли Мора до перехода окраски из фиолетовой в зеленую.

Если объемы растворов $K_2Cr_2O_7$ и NH_4VO_3 отбирают одной и той же пипеткой, то нормальность вычисляют по формуле

$$N_{NH_4VO_3} = N_{K_2Cr_2O_7}v_2/v_1,$$

где v_2 — объем соли Мора, пошедшей на титрование раствора ванадата, мл; v_1 — объем соли Мора, пошедшей на титрование раствора дихромата, мл.

Стандартизация по фортепианной проволоке

Помещают в колбу 0,15 г обрезков фортепианной проволоки, добавляют 0,5—1,0 г бикарбоната натрия $NaHCO_3$, 100 мл разбавленной H_2SO_4 (1:5) и сразу же закрывают колбу пробкой с клапаном Бунзена или с трубкой, дважды согнутой под прямым углом. Внутри колбы эта трубка оканчивается непосредственно под пробкой, а наружный длинный конец ее погружают в стакан или колбу с насыщенным раствором бикарбоната натрия.

Колбу с навеской нагревают на песчаной бане до полного растворения железа (проволоки), затем охлаждают. Конец трубки должен все время находиться в растворе бикарбоната. При охлаждении происходит периодическое засасывание раствора бикарбоната в колбу и в результате взаимодействия его с кислотой выделяется CO_2, который вытесняет воздух из колбы, чем предохраняет двухвалентное железо от окисления. К остывшему раствору добавляют 3 капли 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты и титруют раствором ванадата аммония до появления вишнево-красного окрашивания. Можно титровать также с дифениламином или дифениламиносульфонатом натрия.

Титр раствора ванадата аммония по железу вычисляют по формуле

$$T_{Fe} = na/(100\,v),$$

где n — навеска фортепианной проволоки, г; a — содержание железа в фортепианной проволоке, %; v — объем раствора ванадата аммония, израсходованный при титровании, мл.

Стандартизация по сернокислому гидразину

Точную навеску дважды перекристаллизованного и высушенного над H_2SO_4 сернокислого гидразина $NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4$ (М 130,12) растворяют в избытке 0,1 н. раствора ванадата аммония и избыток его оттитровывают 0,1 н. раствором соли Мора.

В кислой среде ванадат аммония окисляет гидразин по уравнению

$$4VO_3^- + N_2H_4 + 12H^+ = 4VO^{2+} + N_2 + 8H_2O$$

На 1 моль гидразина затрачивается 4 экв ванадата.

Помещают 0,15—0,30 г сернокислого гидразина в колбу для титрования и прибавляют соответственно 25,0 или 50,0 мл 0,1 н. раствора ванадата аммония, отмеренные бюреткой или пипеткой. Нагревают раствор до 60—80 °С, хорошо перемешивая, до прекращения выделения пузырьков азота. Раствор охлаждают и, добавив к нему 3—5 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты, титруют избыток ванадата аммония 0,1 н. раствором соли Мора до исчезновения вишнево-красного окрашивания. Затем устанавливают соотношение нормальностей растворов ванадата аммония и соли Мора (K) путем титрования такого же объема раствора ванадата аммония раствором соли Мора в присутствии 3 капель 0,2 %-ного раствора фенилантраниловой кислоты.

Нормальность раствора ванадата вычисляют по формуле

$$N = a \cdot 1000/[32,53\,(v_1 - v_2)\,K],$$

где N — нормальность раствора ванадата аммония; a — навеска гидразина, г; 32,53 — экв гидразина; v_1 — объем раствора ванадата, добавленный к гидразину, мл; v_2 — объем раствора соли Мора, израсходо

ванный на титрование избытка ванадата аммония мл, K — коэффициент пересчета соли Мора на ванадат аммония

ИОДАТОМЕТРИЯ

В иодатометрии рабочим титрованным раствором служит раствор иодата калия KIO_3 или раствор смеси иодата калия KIO_3 с иодидом калия KI Окисление иодатом в зависимости от условий протекает различно Сернистая кислота (при определении серы в чугунах и сталях) в кислой среде окисляется сначала с восстановлением иодата до свободного иода

$$2IO_3^- + 5SO_3^{2-} + 2H^+ = 5SO_4^{2-} + I_2 + H_2O$$

Выделившийся иод восстанавливается далее до иодида (I^-) находящимся в избытке сульфитом

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+$$

После того как ионы сульфита будут полностью окислены, избыточная капля раствора KIO_3 вызовет выделение свободного иода

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O,$$

вследствие чего появляется синее окрашивание раствора содержащего крахмал В этой реакции эквивалент KIO_3 $Э=M$ 6=35,667

При титровании в сильнокислой среде (3 5—4 0 н HCl) иодид восстанавливается до однохлористого иода

$$IO_3^- + 2SO_3^{2-} + 2H^+ + Cl^- = ICl + 2SO_4^{2-} + H_2O$$

Индикатором в этом случае служит хлороформ или четыреххлористый углерод Окисление протекает в две стадии сначала выделяется свободный иод

$$4IO_3^- + 10SO_3^{2-} + 4H^+ = 10SO_4^{2-} + 2I_2 + 2H_2O,$$

а затем иод вступает в реакцию с иодидом

$$2I_2 + IO_3^- + 5Cl^- + 6H^+ = 5ICl + 3H_2O$$

Таким образом, элементарный иод, выделившийся вначале, затем переходит в однохлористый иод ICl Поэтому окраска хлороформа или четыреххлористого углерода во время титрования (при сильном взбалтывании) постепенно становится интенсивной, а затем начинает слабеть и совсем исчезает Эквивалент KIO_3 в этом случае $Э=M$ 4=53,50

Иодат калия KIO_3

Белое кристаллическое вещество, M=214,00, ρ=3 89 При 560 °С плавится при дальнейшем нагревании разлагается Растворимость в 100 мл воды 4 7 г при 0 °С, 8,13 г при 20 °С, 32 3 г при 100 °С Нерастворим в этаноле При хранении на воздухе влагу не поглощает Хранят в банках оранжевого стекла Реактивы х ч или ч д а содержат не менее 99 8 % KIO_3, марки ч — не менее 99 5 %

Для перекристаллизации растворяют 150 г соли в 1 л нагретой до 70 80 °С воды, фильтруют и охлаждают Выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием и промывают на воронке 50 мл воды, сушат на воздухе при 30—40 °С и хранят в хорошо закрытой склянке

оранжевого стекла. Перед взятием навески препарат высушивают в сушильном шкафу при 150—180 °C.

Приготовление растворов и их стандартизация

Из иодата калия х. ч. или перекристаллизованного и высушенного при 180 °C можно готовить растворы по точной навеске. Для приготовления 0,1 н. раствора 3,5667 г KIO_3 для титрования в кислой среде или 5,3500 г для титрования в сильносолянокислой среде растворяют в воде и разбавляют в мерной колбе вместимостью 1 л до метки.

Для определения серы в чугунах и сталях при сжигании навески в токе кислорода применяют 0,0025 н. раствора иодид-иодатной смеси. Растворяют 0,0892 г KIO_3, 17 г KI и 0,4 г KOH в воде и разбавляют раствор до 1 л в мерной колбе. Титр раствора устанавливают по стандартному образцу чугуна или стали в условиях ведения анализа.

Растворы иодата (а также иодид-иодата) очень устойчивы.

Стандартизация 0,1 н. раствора по олову

Титрование проводят в сильносолянокислой среде в присутствии органического растворителя. Растворяют 0,15 г чистого металлического олова в 20 мл концентрированной HCl в колбе для титрования с притертой пробкой. Раствор разбавляют водой до 50 мл, добавляют 50 мл концентрированной HCl, 5 мл хлороформа или четыреххлористого углерода и титруют 0,1 н. раствором KIO_3, прибавляя его небольшими порциями. После прибавления каждой порции раствора KIO_3 колбу закрывают притертой пробкой и сильно взбалтывают. Окраска хлороформа сначала становится фиолетовой, затем темнеет, после чего начинает светлеть и в точке эквивалентности полностью исчезает.

Титр раствора по олову находят делением массы навески олова на число миллилитров раствора KIO_3, затраченное на ее титрование.

Стандартизация раствора по сульфату гидразина

Берут 3—4 навески высушенного при 120 °C сульфата гидразина $H_2N—NH_2 \cdot H_2SO_4$ ($M = 130,12$) в колбы для титрования с притертыми пробками. Прибавляют к навескам по 50 мл воды и растворяют их. Добавляют в одну из них 45 мл концентрированной HCl, закрывают колбу пробкой и оставляют на 10 мин в темноте. Затем добавляют 5—6 мл хлороформа или четыреххлористого углерода и быстро титруют 0,1 н. раствором KIO_3, энергично встряхивая содержимое колбы. Органический растворитель, окрашенный в фиолетовый цвет, постепенно обесцвечивается. В конце титрование замедляют и тщательно наблюдают окраску органического растворителя. Переход окраски через темно-красную в желтую.

Нормальность вычисляют по формуле

$$N = a \cdot 1000/(130,13\, v),$$

где a — навеска сульфата гидразина, г, 130,13 — эквивалент сульфата гидразина, v — объем раствора KIO_3, израсходованный на титрование, мл.

ИОДОМЕТРИЯ

В иодометрии используется превращение элементарного иода в ионы I^-, или наоборот. Рабочими титрованными растворами служат раствор иода и тиосульфата натрия. Иод является слабым окислителем, он восстанавливается до I^--иона

$$I_2 + 2e \rightleftarrows 2I^-$$

Эта реакция обратима $E_0 = +0{,}53$ В

Иодом окисляются только те вещества которые имеют меньший потенциал Ионы иода сильными окислителями окисляются до свободного иода При этом каждый ион или атом иода теряет или принимает один электрон Следовательно эквивалент иода равен его атомной массе $Э = A = 126{,}904$

Иод

Блестящие темно-серые кристаллы с металлическим блеском Легко сублимируется Пары иода имеют фиолетовую окраску $M = 126{,}904$ Растворимость иода в 100 мл воды 0,016 г при 0 °С, 0,096 г при 60 °С, 0,33 г при 90 °С Хорошо растворим в растворах KI и KBr, а также в этаноле (20,5 г при 15 °С) Растворы иода в водных растворах KI и KBr, этаноле и эфире бурого цвета, в хлороформе, сероуглероде четыреххлористом углероде — фиолетовые Иод хранят в банках из темного стекла с притертой пробкой Улетучивается при обыкновенной температуре, пары его ядовиты и действуют на слизистые оболочки по запаху напоминает бром

Препарат ч д а содержит не менее 99,8 % I_2 чистый — не менее 99,5 % Имеющийся в продаже иод может содержать примеси ICl, IBr, ICl_3, а также воду Очищают иод от примесей возгонкой (сублимацией)

Приготовление 0,1 н раствора иода

Иод растворяют в растворе иодида калия Закрытый бюкс с возогнанным иодом взвешивают на аналитических весах и затем иод осторожно пересыпают через воронку с короткой трубкой в мерную колбу Бюкс закрывают крышкой, а воронку быстро смывают приготовленным раствором иодида калия и затем промывают водой из промывалки колбу закрывают пробкой После этого взвешивают бюкс второй раз, чтобы найти по разности массу иода

Иод легко растворяется в растворе иодида калия Иодида калия должно быть в 2—3 раза больше навески иода Если, например навеска иода была 12,7 г то иодида калия нужно взять ~30 г Это количество KI растворяют в 250—300 мл воды Раствор иода не разбавляют водой до тех пор пока не убедятся в том что весь иод растворился Так как растворы иода интенсивно окрашены в буро-красный цвет, то для того чтобы установить весь ли иод растворился раствор необходимо рассматривать на свет Нерастворившийся иод собирается на дне колбы в виде черных частичек или иногда образует пленку плавающую на поверхности раствора, с характерным металлическим блеском Если через 15—20 мин остался еще нерастворенный иод, следует добавить в колбу еще ~2 г кристаллического иодида калия Закрыв колбу но не взбалтывая содержимое, ее наклоняют так чтобы кристаллы иода и иодида калия оказались в одном месте Вокруг кристаллов иода образуется зона концентрированного раствора иодида калия, и они быстро растворяются

После полного растворения иода раствор разбавляют водой до метки и вычисляют его титр делением навески иода на объем раствора Защищенный от действия света и закрытый притертой пробкой раствор иода сохраняется длительное время без изменений титра 0,1 н раствор иода, содержащий не менее 4 % иодида калия, весьма устойчив

Чаще готовят растворы иода приблизительной нормальности, а затем устанавливают их титр Для приготовления 0,1 н раствора 12,7 г иода растворяют в 300 мл водного раствора 40 г иодида калия и раз

бавляют раствор водой до 1 л. После 2—3 дней выстаивания устанавливают нормальность раствора. Для приготовления 0,05 н. раствора 6,4 г иода растворяют в 150 мл водного раствора 20 г иодида калия и разбавляют водой до 1 л. После выстаивания в течение 2—3 дней устанавливают его нормальность.

0,02 и 0,01 н. растворы готовят разбавлением 0,1 н. раствора в 5 или 10 раз. Отбирают пипеткой 100 мл 0,1 н. раствора в мерную колбу вместимостью 0,5 или 1 л и разбавляют водой до метки. Эти растворы иода мало устойчивы, их концентрацию контролируют ежедневно.

Стандартизация раствора иода

Раствор иода стандартизируют по мышьяковистому ангидриду As_2O_3, по раствору тиосульфата натрия или по подходящему серусодержащему стандартному образцу. Наиболее точные результаты получают при стандартизации по мышьяковистому ангидриду.

Стандартизация раствора иода по мышьяковистому ангидриду

Иод взаимодействует с арсенитом по уравнению

$$NaAsO_2 + I_2 + 2H_2O = NaH_2AsO_4 + 2HI$$

Арсенит натрия получают растворением мышьяковистого ангидрида в растворе гидроксида натрия

$$As_2O_3 + 2NaOH = 2NaAsO_2 + H_2O$$

Для установки титра раствора иода готовят титрованный раствор арсенита натрия. Растворяют 1,2365 г As_2O_3 в 10—15 мл 1 н. раствора NaOH при слабом нагревании. Прибавляют 1 н. раствор HCl или H_2SO_4 до нейтральной или слабощелочной реакции по лакмусу. Добавляют 100—150 мл 4 %-ного раствора бикарбоната натрия $NaHCO_3$ и доводят объем раствора в мерной колбе до 250 мл. Раствор бикарбоната натрия готовят без подогревания. Он не должен окрашивать фенолфталеин, в противном случае к нему добавляют по каплям кислоту до обесцвечивания.

Отбирают 25,0 мл раствора иода и титруют его приготовленным раствором арсенита натрия. Сначала титрование ведут без индикатора до тех пор, пока цвет раствора иода не станет светло-желтым, после чего добавляют 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и продолжают титровать до полного обесцвечивания.

Можно поступать и наоборот — титровать раствором иода раствор арсенита или отдельные навески арсенита.

Взвешивают на аналитических весах ~0,15 г As_2O_3, растворяют их в 10 мл 1 н. раствора NaOH и добавляют 15 мл 1 н. раствора H_2SO_4 (она должна быть в избытке). Вливают 50 мл воды, содержащей 2 г бикарбоната натрия, добавляют раствор крахмала и титруют раствором иода до появления синего окрашивания.

Стандартизация раствора иода
по стандартному раствору тиосульфата натрия

Отбирают пипеткой 25,0 мл раствора иода в колбу для титрования, добавляют 20—30 мл воды и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до желтой окраски. Затем добавляют 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и продолжают титровать синий раствор до полного обесцвечивания. Раствор крахмала добавляют вблизи конечной точки титрования, когда иода в растворе останется очень мало. Если крахмал прибавить

раньше, когда иод в растворе еще много, то образуется соединение иода с крахмалом, которое медленно реагирует с тиосульфатом поэтому легко перетитровать

Стандартизация раствора иода по серусодержащим стандартным образцам

При определении серы в металлах и сплавах иодометрическим способом титр раствора иода устанавливают по стандартному образцу металла или сплава с известным содержанием серы Навеску образца сжигают в электрической печи в токе кислорода (в фарфоровой трубке), причем сера окисляется до SO_2 Выделяющиеся при сжигании газы (вместе с SO_2) пропускают через поглотитель с водой Образуется сернистая кислота

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$

Сернистую кислоту титруют раствором иода в присутствии крахмала до слабого посинения (со «свидетелем»)

$$H_2SO_3 + I_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HI$$

Титр раствора иода (обычно 0,01 или 0 005 н) рассчитывают на серу Титруют три отдельные навески стандартного образца (по 0 5—1,0 г), если результаты близко сходятся берут среднее из них и вычисляют титр раствора по сере

Тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ $5H_2O$

Бесцветное кристаллическое вещество $M = 248{,}18$, $\rho = 1{,}75$ Хорошо растворим в воде плохо — в этаноле При 56 °С плавится в своей кристаллизационной воде, при 100 °С теряет воду, при прокаливании распадается на Na_2S и Na_2SO_4 Кислотами разлагается с выделением S и SO_2 Имеющийся в продаже препарат ч д а содержит не менее 99 0 % $Na_2S_2O_3$ $5H_2O$, чистый — не менее 98 %

Технический тиосульфат (гипосульфит), применяемый в фотографии загрязнен примесями, поэтому его очищают перекристаллизацией Даже х ч тиосульфат не соответствует формуле $Na_2S_2O_3$ $5H_2O$ поэтому сначала готовят 0,1 н раствор затем устанавливают его титр

Для очистки 700 г технического тиосульфата натрия растворяют в 300 мл воды при нагревании Горячий раствор фильтруют и охлаждают снегом или льдом до 0 °С при непрерывном помешивании При этом выделяются довольно мелкие кристаллы, их отфильтровывают и еще раз перекристаллизовывают

Для получения препарата, содержащего 99 99 % $Na_2S_2O_3$ $5H_2O$ очищенную перекристаллизацией соль растирают в ступке с этанолом Полученную жидкую массу сливают в воронку с фильтром дают этанолу стечь, промывают соль абсолютированным этанолом и затем эфиром Препарат оставляют на фильтре в воронке на сутки, прикрыв его фильтровальной бумагой Готовый препарат хранят в сухой банке с притертой пробкой

Тиосульфат натрия можно приготовить из сульфита натрия Растворяют 100 г Na_2SO_3 $7H_2O$ в 200 мл воды, добавляют 14 г тонкостертой и смоченной этанолом черенковой серы или серного порошка Без смачивания этанолом порошок серы плавает на поверхности раствора В колбе с обратным холодильником смесь кипятят до тех пор, пока сера не перестанет растворяться Нерастворившийся остаток серы отфильтровывают Раствор выпаривают до появления кристаллической пленки

и охлаждают. Выделившиеся кристаллы $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ отсасывают и сушат на воздухе.

Тиосульфат взаимодействует с иодом по уравнению

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Эквивалент тиосульфата натрия равен его молекулярной массе $Э = 248,18$.

Приготовление раствора тосульфата натрия

Для приготовления 1 л 0,1 н. раствора тиосульфата натрия взвешивают ~24,8 г реактива на часовом стекле или в стакане на технохимических весах и всыпают в чистую мерную колбу или литровую склянку. Разбавляют водой до 1 л и перемешивают. Дистиллированную воду для приготовления раствора употребляют свежеперегнанную (или предварительно прокипяченную и охлажденную). Склянка для раствора должна быть тщательно вымыта; если она мылась хромовой смесью или какой-либо кислотой, то ее следует после этого промыть водой, а затем раствором карбоната или бикарбоната натрия для удаления остатков кислоты. В противном случае следы кислоты будут способствовать разложению тиосульфата — образованию мути.

Нормальность раствора тиосульфата натрия в течение первых 10 дней после приготовления несколько увеличивается, поскольку тиосульфат реагирует с угольной кислотой, растворенной в воде, с образованием бисульфита натрия

$$Na_2S_2O_3 + H_2CO_3 = NaHCO_3 + NaHSO_3 + S,$$

который реагирует с иодом по уравнению

$$NaHSO_3 + I_2 + H_2O = HI + NaI + H_2SO_4$$

Следовательно, из 1 экв $Na_2S_2O_3$ получается 2 экв $NaHSO_3$, так как 1 экв $Na_2S_2O_3$ равен 1 молю, а 1 экв $NaHSO_3$ равен $1/2$ моля. Поэтому устанавливать титр раствора тиосульфата натрия следует не раньше, чем через 10 сут после его приготовления. Если же раствор приготовлен на свежепрокипяченной дистиллированной воде, то установку титра можно производить через день после его приготовления.

Для повышения устойчивости раствора тиосульфата натрия к нему прибавляют 0,1 г карбоната натрия на 1 л раствора. Растворы тиосульфата натрия хранят в бутылях, закрытых пробкой с хлоркальциевой трубкой, наполненной натронной известью или аскаритом, для защиты от CO_2 воздуха.

При длительном хранении титр раствора тиосульфата натрия медленно уменьшается вследствие окисления тиосульфата натрия кислородом воздуха

$$2Na_2S_2O_3 + O_2 = 2Na_2SO_4 + 2S,$$

а также из-за разложения его тиобактериями. В качестве антисептика на 1 л раствора добавляют 10 мг иодида ртути HgI_2 и, кроме того, защищают от действия света, так как он благоприятствует развитию тиобактерий.

Стандартизация раствора тиосульфата натрия

Стандартизация раствора тиосульфата натрия по дихромату

Дихромат в кислой среде выделяет из иодида калия свободный иод в эквивалентном количестве. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата.

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2 + 4K_2SO_4 + 7H_2O$$

Эквивалент дихромата калия $Э = M : 6 = 49{,}032$

Для установления нормальности 0,1 н. раствора тиосульфата натрия в три колбы вместимостью 250 мл берут точные навески дихромата калия по ~0,125 г. В колбы приливают по 10 мл воды и после растворения навески, непосредственно перед титрованием, добавляют иодид калия в четырехкратном количестве по отношению к навеске дихромата (~0,5 г), взвешивая его на технохимических весах. Затем добавляют 15 мл 10 %-ного раствора H_2SO_4 (по объему), закрывают колбу часовым стеклом для предотвращения улетучивания иода и выдерживают 10 мин для того чтобы закончилась реакция между дихроматом и иодидом калия. Колбу ставят в темное место, чтобы избежать частичного окисления иодида калия кислородом воздуха.

К раствору с выделившимся иодом добавляют 100—150 мл воды и титруют раствором тиосульфата. Раствор при этом постепенно светлеет, после того, как он станет светло-желтым, добавляют 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и дальше продолжают титровать по каплям, перемешивая после добавления каждой капли. Титруют до исчезновения синей окраски раствора. Так как образуется ион Cr^{3+}, то раствор приобретает зеленоватую окраску, которая затрудняет наблюдение за исчезновением синего окрашивания. Если зеленая окраска очень интенсивна, раствор разбавляют водой.

Нормальность раствора тиосульфата можно установить также по 0,1 н. раствору дихромата. Для этого отбирают пипеткой или бюреткой 3—4 порции по 25,0 мл 0,1 н. раствора дихромата в колбы для титрования, в которых находится по 10—12 мл 10 %-ного (по объему) раствора H_2SO_4 и по 5—7 мл 20 %-ного свежеприготовленного раствора иодида калия KI. Дихромат вводят сначала в одну колбу, выдерживают ее 5—10 мин в темном месте для завершения реакции, затем разбавляют водой до ~200 мл и титруют раствором тиосульфата. По достижении светло-желтого окрашивания добавляют 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и продолжают титрование тиосульфатом, добавляя его по каплям, каждый раз хорошо перемешивая раствор до перехода синей окраски в светло-зеленую. Чтобы проверить, не перетитрован ли раствор, к нему добавляют одну каплю (не больше!) 0,1 н. раствора дихромата, при этом должна вновь появиться синяя окраска.

Стандартизация раствора тиосульфата натрия по раствору перманганата калия

Метод основан на реакции

$$2KMnO_4 + 10KI + 16HCl = 12KCl + 2MnCl_2 + 5I_2 + 8H_2O$$

Тиосульфатом оттитровывают иод, выделившийся в эквивалентном количестве при окислении иодида калия перманганатом.

В стакан всыпают 2—3 г иодида калия KI, растворяют в небольшом количестве воды и прибавляют 5 мл разбавленной HCl (1 : 5). Приливают (точно!) 20,0 или 25,0 мл 0,1н. раствора перманганата и перемешивают. При этом раствор приобретает коричневую окраску от выделившегося иода. Прибавляют воду до ~100 мл и титруют раствором тиосульфата до слабо-желтого окрашивания, затем добавляют 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и дотитровывают синий раствор до полного обесцвечивания.

Стандартизация по оксиду меди CuO

Для получения оксида меди CuO прокаливают нитрат меди $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ при 300—400 °C до постоянной массы.

Растворяют при нагревании на водяной бане 7,954 г приготовленной CuO в 100 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 4) и разбавляют после охлаждения в мерной колбе водой до 1 л, получают 0,1 н раствор меди. Отбирают пипеткой 25,0 мл раствора в колбу для титрования, разбавляют до ~100 мл водой, добавляют 10 мл 20 %-ного раствора иодида калия и титруют выделившийся иод раствором тиосульфата, добавляя в конце титрования 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала.

Применять для этой цели сульфат меди не следует из-за нестабильности содержания кристаллизационной воды в составе $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Индикаторы

Крахмал растворимый $(C_6H_{10}O_5)_x$. Белый или желтоватый порошок без вкуса и запаха, $M = (162)_x$. Нерастворим в холодной воде, в этаноле и в эфире, растворим в кипящей воде. Растворимый крахмал представляет собой продукт неполного кислотного гидролиза крахмала.

Раствор 0,5 %- или 1 %-ный. Растирают в фарфоровой ступке 5 или 10 г растворимого крахмала со 100 мл горячей воды. Растертую кашицу вливают при помешивании в 900 мл кипящей воды, прибавляют 2 капли концентрированной HCl и кипятят 3—5 мин. По охлаждении и отстаивании в течение суток, если в нем окажутся сгустки, фильтруют. Раствор представляет собой прозрачную или слабоопалесцирующую жидкость. Растворы крахмала сохраняются в прохладном месте 10—12 сут. Растворы крахмала годны к употреблению до тех пор, пока они дают с иодом синее окрашивание. Если окраска раствора получается бурая, раствор следует заменить свежеприготовленным. С крахмалом нельзя титровать горячие растворы, так как при нагревании синяя окраска исчезает.

Стабильный раствор крахмала. Для приготовления раствора, устойчивого при длительном хранении, в качестве растворителя применяют этиленгликоль или глицерин. Готовят 2—3 %-ные растворы. В колбу из жаропрочного стекла помещают растворитель и навеску крахмала, нагревают смесь на песчаной бане при 180—190 °С до полного растворения крахмала, непрерывно взбалтывая. Охлажденный раствор применяют в качестве индикатора, добавляя две капли на 10 мл титруемого раствора. Раствор крахмала в этиленгликоле дает более точный переход окраски, чем в глицерине.

Сухой препарат крахмала. Смешивают крахмал и мочевину (1 : 19), смачивают смесь ксилолом ($t_{кип} = 132$ °С) и кипятят в колбе с обратным холодильником. После охлаждения сухую твердую массу измельчают в порошок. При титровании сухой порошок добавляют на кончике шпателя. Мочевина растворяется, а крахмал дает суспензию и ведет себя как обычно.

Органические растворители. Кроме крахмала, в иодометрии (особенно в микроанализе) применяют органические растворители, нерастворимые в воде, например четыреххлористый углерод CCl_4, хлороформ $CHCl_3$, сероуглерод CS_2, бензол C_6H_6. Они растворяют иод с очень интенсивной окраской, позволяющей обнаружить иод в очень малых количествах. Так, бензол представляет собой в три раза более чувствительный индикатор, чем крахмал. Титрование в этом случае ведут в небольших склянках с хорошо притертыми пробками. После добавления порции титрованного раствора склянку закрывают, смесь энергично взбалтывают и дают отстояться. Титрование продолжают до появления или исчезновения окрашивания в слое органического растворителя.

МЕРКУРИМЕТРИЯ

Для меркуриметрических определений готовят титрованные растворы нитрата ртути (II) $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$

Определение галогенидов, цианидов и роданидов основано на образовании малодиссоциирующего соединения, например хлорида ртути $HgCl_2$

$$Hg^{2+} + 2Cl^- = HgCl_2$$

Эквивалент $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ $Э = M/2 = 171,31$

Нитрат ртути (II) $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$

Бесцветное кристаллическое вещество с запахом азотной кислоты Расплывается на воздухе $M = 342,62$, $t_{пл}$ безводной соли 79 °С Хорошо растворим в воде, но при этом гидролизуется Ядовит!

Для получения соли к нагретой до 50—60 °С смеси 100 мл концентрированной HNO_3 и 60 мл воды добавляют 100 мл металлической ртути марки Р1 или Р2, перемешивают и нагревают, добавляя через каждые 20—30 мин по 10 мл разбавленной HNO_3 (1 : 1) до полного растворения ртути и окисления ее до Hg^{2+} (проба не должна давать мути от добавления разбавленной HCl)

Раствор упаривают на водяной бане при 70 °С до образования небольшой пленки, которую разбивают стеклянной палочкой, добавляют 7 мл HNO_3 (1 : 1) и переводят пленку в раствор нагреванием до 80 °С, раствор оставляют на ночь при 5—10 °С ниже нуля При таких условиях получают кристаллы, легко отделяющиеся от раствора Соль отфильтровывают с отсасыванием, промывают 20 мл HNO_3 (1 : 1) и помещают в банку с притертой пробкой Маточный раствор упаривают и получают новую порцию кристаллов выход ~150 г

Приготовление раствора и его стандартизация

Для приготовления 0,1 н раствора $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ растворяют 17 г соли в воде, к которой добавлено 20 мл 6 н HNO_3 (403 мл концентрированной HNO_3 разбавлены водой до 1 л) Раствор разбавляют водой до 1 л и перемешивают

Раствор $Hg(NO_3)_2$ (0,1 н.) можно приготовить из металлической ртути Растворяют при слабом нагревании 10,03 г очищенной ртути в 50 мл 50 %-ного раствора HNO_3 После растворения кипятят до удаления оксидов азота, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют водой до метки и перемешивают

Для приготовления 0,1 н раствора из оксида ртути (II) растворяют 10,83 г HgO в 50 мл 50 %-ной HNO_3 и разбавляют водой до 1 л

Титр раствора $Hg(NO_3)_2$ устанавливают по 0,1 н раствору хлорида натрия (приготовление 0,1 н раствора NaCl см выше) Отбирают 25,0 мл 0,1 н раствора NaCl в колбу для титрования добавляют воду до 100 мл, 5 капель раствора индикатора и 4 мл 0,2 н раствора HNO_3 В качестве индикатора применяют 2 %-ный этанольный раствор дифенилкарбазона или насыщенный этанольный раствор дифенилкарбазида Титруют 0,1 н раствором нитрата ртути (II) до появления сине-фиолетового окрашивания Необходимо точно соблюдать кислотность раствора pH его должен быть в пределах 1,5—2,0 при излишней кислотности окраска появляется после достижения точки эквивалентности, а при недостаточной кислотности появляется слишком рано

Стандартизацию 0,1 н раствора нитрата ртути (II) можно проводить также по 0,1 н раствору роданида калия или аммония. Отбирают в колбу для титрования 25,0 мл 0,1 н раствора NH_4SCN, прибавляют 5 мл насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов и титруют 0,1 н раствором $Hg(NO_3)_2$ до исчезновения красного окрашивания раствора.

Титрование можно проводить также в обратном порядке, т. е. раствор $Hg(NO_3)_2$ после добавления 5 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов титруют раствором роданида аммония до появления устойчивого красного окрашивания раствора.

МЕРКУРОМЕТРИЯ

Для меркурометрических определений применяют раствор нитрата ртути (I). Меркурометрические определения основываются на реакциях двух типов.

1) Одновалентная ртуть восстанавливает трехвалентное железо до двухвалентного в присутствии избытка роданида аммония; при этом исчезает характерная для роданидного комплексного соединения трехвалентного железа кроваво-красная окраска. Таким путем определяют железо, в том числе трехвалентное железо в присутствии ионов двухвалентного железа.

2) Одновалентная ртуть дает с ионами хлора малорастворимый хлорид, выпадающий в осадок (Произведение растворимости равно $5{,}42 \cdot 10^{-19}$). Это позволяет определить хлориды. В качестве индикатора применяют раствор роданида железа, который обесцвечивается по окончании осаждения хлоридов.

В качестве адсорбционного индикатора можно применять также раствор дифенилкарбазона. Индикатор добавляют вблизи конечной точки титрования. Меркурометрия позволяет определять хлориды в кислой среде.

Эквивалент нитрата ртути (I) в обоих случаях один и тот же: $Э = M/2 = 280{,}61$.

Нитрат ртути (I) $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

Белое кристаллическое вещество со слабым запахом. $M = 561{,}22$; $\rho = 4{,}79$. На воздухе выветривается; при 70 °С плавится и теряет кристаллизационную воду, при более высокой температуре разлагается на HgO и NO_2. Ядовит. Растворяется в воде, но при этом гидролизуется, образуя основные соли; хорошо растворяется в воде, содержащей HNO_3. При действии аммиака и щелочей чернеет.

Препарат х. ч. содержит не менее 99 % $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, ч. д. а. — не менее 98 %, чистый — не менее 97 %.

Реактив хранят в склянке из темного стекла. При плохой упаковке и длительном хранении (годами) нитрат ртути (I) поглощает воду, частично окисляется кислородом воздуха и разлагается, выделяя окислы азота, постепенно желтеет вследствие образования основных солей. Частично разложившаяся соль может оказаться совершенно непригодной к употреблению, так как окислы азота мешают устанавливать окончание титрования — обесцвечивание не наступает.

Нитрат ртути (I) можно получить в лаборатории растворением избытка ртути в 30 %-ной HNO_3 на холоду. К 150 г металлической ртути приливают 150 мл 30 %-ной HNO_3 ($\rho = 1{,}18$) и оставляют стоять на несколько дней на холоду (10—15 °С), изредка перемешивая. Смесь

кислоты с выделившимися кристаллами сливают с остатка ртути и нагревают в фарфоровой чашке на водяной бане до полного растворения кристаллов и затем медленно охлаждают раствор до 0 °С. Выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием и промывают небольшим количеством 2 %-ного раствора HNO_3. Кристаллы высушивают на пергаментной бумаге 3 ч и еще слегка влажными помещают в банку с притертой пробкой. Получают ~150 г препарата квалификации ч.д.а. Маточный раствор упаривают до 1/3 объема и выкристаллизовывают еще некоторое количество нитрата ртути (I).

Приготовление растворов

Нитрат ртути (I) при растворении в воде гидролизуется с образованием основных солей, дающих помутнение. Для предупреждения образования осадка навеску соли растворяют в небольшом объеме 6 н. раствора HNO_3, а затем разбавляют раствор до необходимого объема водой. В присутствии оксидов азота ртуть (I) окисляется до ртути (II), в результате чего титр раствора непрерывно изменяется. Для предотвращения окисления оксиды азота устраняют из раствора добавлением мочевины. Добавление металлической ртути к раствору в качестве восстановителя неоправдано. Кислотность приготовленного раствора должна быть ~0,2 н. HNO_3.

Титр раствора следует устанавливать через сутки после его приготовления, а еще лучше через неделю. Старые растворы имеют более устойчивый титр. Растворы хранят в склянках из темного стекла.

Приготовление раствора из кристаллического нитрата ртути (I)

Растворяют 28,1 г $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в 33,5 мл 6 н. раствора HNO_3 и разбавляют водой до 1 л. Если соль имеет запах оксидов азота и желтоватую окраску, то после ее растворения в 6 н. HNO_3 и разбавлении водой примерно до 1/3 л к раствору добавляют порциями по 3—5 мл 25 %-ного раствора мочевины [карбамид $CO(NH_2)_2$] и сильно взбалтывают. При этом наблюдается обильное выделение газов

$$CO(NH_2)_2 + 2HNO_2 = 2N_2 + CO_2 + 3H_2O$$

Когда выделение их станет незначительным, раствор разбавляют водой до 1 л. Избыток мочевины, оставшийся в растворе, титрованию не мешает.

Для приготовления 0,05 н. раствора 14,0 г соли растворяют в 33,5 мл 6 н. раствора HNO_3, как описано выше, и разбавляют до 1 л водой.

Раствор в темной склянке хорошо сохраняет свой титр без изменения длительное время. При этом необходимо соблюдать, чтобы кислотность раствора была ~0,2 н. 0,01 н. раствор готовят разбавлением 100,0 мл 0,1 н. раствора 0,2 н. раствором HNO_3 до 1 л в мерной колбе.

Стандартизация растворов

Стандартизация по железной руде

Помещают 0,2—0,25 г стандартного образца железной руды (например, № 1 *а*, содержащего 54,93 % железа) в колбу вместимостью 150 мл, смачивают руду несколькими каплями воды, приливают 20 мл концентрированной HCl, и осторожно взбалтывают содержимое колбы до полного смачивания руды.

Колбу накрывают часовым стеклом и нагревают на песчаной бане до кипения раствора, периодически взбалтывая.

После разложения навески руды в кипящий раствор добавляют по каплям концентрированную HNO_3 до полного окисления железа, что узнается по окрашиванию раствора в красно бурый цвет Для уверенности в полноте окисления добавляют еще несколько капель концентрированной HNO_3 После окисления к раствору, обмывая стенки колбы, добавляют из промывалки 20—30 мл воды и кипятят 2—3 мин, не закрывая стеклом для удаления оксидов азота

Сняв колбу с бани (или плитки), раствор разбавляют водой до 100 мл охлаждают добавляют 20 мл 40 % ного раствора роданида аммония (избыток роданида аммония необходим для предотвращения образования белой мути Hg_2Cl_2) и сразу же титруют раствором нитрата ртути (I)

При добавлении раствора роданида аммония появляется очень интенсивное кроваво красное окрашивание При титровании раствор нитрата ртути (I) приливают сначала небольшими струйками а затем по каплям, все время взбалтывая и наблюдая за тем, чтобы муть, образующаяся в месте падения капли титранта, полностью исчезала Титрование прекращают при полном исчезновении розовой окраски Появление темной мути в титруемом растворе — признак перетитровании

Стандартизация по титрованному раствору железоаммонийных квасцов

Готовят 0,1 н раствор железоаммонийных квасцов и устанавливают его титр гравиметрическим методом Отбирают пипеткой 25,0 мл раствора железоаммонийных квасцов в колбу для титрования и прибавляют воду до 150 мл, 20 мл 25 % ного раствора роданида аммония и титруют кроваво красный раствор 0,1 н раствором нитрата ртути (I) до обесцвечивания, как описано выше

Стандартизация по 0,1 н раствору хлорида натрия

В коническую колбу вместимостью 250 мл отбирают 25,0 мл 0,1 н раствора хлорида натрия добавляют 25 мл воды, 1 мл 0,05 н раствора роданида аммония и 3 мл насыщенного раствора нитрата железа (III) Титрование ведут 0,1 н раствором нитрата ртути (I) до полного обесцвечивания В растворе образуется белый осадок хлорида ртути (I) Hg_2Cl_2 и изменение окраски раствора хорошо заметно

Для определения индикаторной поправки берут 50 мл воды в такую же колбу, добавляют 1 мл 0 05 н раствора роданида аммония и 3 мл насыщенного раствора нитрата железа (III), титруют раствором нитрата ртути (I) до обесцвечивания Расход раствора нитрата ртути (I) даст индикаторную поправку, которую вычитают из отсчетов по бюретке при титровании проб

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

В перманганатометрии в качестве рабочего раствора применяют титрованный раствор перманганата калия $KMnO_4$ Всегда готовят приблизительно 0,1 или 0 05 н растворы перманганата калия, а затем устанавливают их титр

Перманганат калия $KMnO_4$

Темно фиолетовые почти черные кристаллы, с металлическим блеском, $M = 158{,}036$, $\rho = 2{,}71$ Устойчив на воздухе, разлагается при нагревании выше 240 °С с выделением O_2 Растворим в воде с фиолетовым окрашиванием, сильно разбавленные водные растворы имеют розовый

цвет Растворимость в 100 мл воды 2,83 г при 0 °С, 32,3 г при 75 °С Растворим также в метаноле, ацетоне и уксусной кислоте Разлагается этанолом

Перманганат калия — сильный окислитель При соприкосновении с веществами, способными окисляться, перманганат разлагается с выделением бурого осадка диоксида марганца MnO_2 Хранят в банках темного стекла с притертой пробкой Имеющиеся в продаже препараты х ч содержат не менее 99,5 % $KMnO_4$, чистые — не менее 99 %

Для перекристаллизации растворяют 250 г перманганата калия в 800 мл горячей (80 °С) воды Горячий раствор фильтруют с отсасыванием через стеклянную фильтрующую воронку № 2 или 3, фильтрат быстро переливают в фарфоровую чашку и охлаждают при непрерывном помешивании Выделившиеся мелкие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием на пористом стеклянном фильтре, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат на стекле в сушильном шкафу при 80—90 °С или на воздухе при комнатной температуре

Растворы перманганата хранят в бутылях из темного стекла Не сильно разбавленные растворы перманганата в темноте не изменяются сравнительно долго Разбавленные растворы (0,01 н) разлагаются гораздо быстрее, чем концентрированные (0,1 н) Органические вещества способствуют быстрому разложению растворов перманганата поэтому при хранении или во время работы необходимо избегать соприкосновения раствора с каучуком, фильтровальной бумагой и т п Фильтруют растворы перманганата только через волокнистый асбест или стеклянную вату В кислой среде реакция с перманганатом протекает с присоединением пяти электронов по уравнению

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O,$$

при этом образуются бесцветные ионы марганца Mn^{2+} Титрование проводят с некоторым избытком кислоты по сравнению с требующимся теоретически Избыток кислоты не меняет реакции

Эквивалент перманганата для реакции окисления в кислой среде $Э = M/5 = 31,607$ Окислительно восстановительный потенциал $E = +1,51$ В

Приготовление раствора перманганата калия

Для приготовления 1 л 0,1 н раствора перманганата калия требуется растворить 3,1607 г $KMnO_4$ в 1 л воды Кристаллический перманганат калия обычно содержит ряд примесей, особенно диоксида марганца Кроме того, в первые дни после приготовления раствора происходит окисление случайных органических веществ, содержащихся в дистиллированной воде, вследствие чего концентрация раствора перманганата калия постепенно изменяется Поэтому сначала готовят раствор перманганата приблизительно требуемой концентрации

Навеску перманганата калия (х ч или ч д а) из расчета ~3,2 г на 1 л, взвешивают на часовом стекле или в бюксе Крупнокристаллический препарат предварительно растирают в фарфоровой ступке

Взятую навеску перманганата пересыпают в стакан вместимостью 0,5 или 1 л в зависимости от ее величины и приливают 250—500 мл прокипяченной и охлажденной воды, перемешивают стеклянной палочкой, дают раствору отстояться 10 мин и сливают (декантируют) раствор в приготовленную для него посуду из темного стекла чисто вымытую и сполоснутую дистиллированной водой

В стакан снова приливают порцию воды перемешивают снова декантируют раствор в склянку после отстаивания Этот процесс про

должают повторять до полного растворения перманганата На дне стакана обычно остается некоторое количество нерастворимых примесей (главным образом, бурый осадок диоксида марганца MnO_2), который выбрасывают

После каждой декантации содержимое склянки взбалтывают а после вливания последней порции раствора и оставшегося количества воды раствор перемешивают закрыв бутыль стеклянной притертой пробкой и затем оставляют на 7—10 сут в темноте За это время окислятся все случайные органические примеси в воде а образовавшийся диоксид марганца осаждается на дно По прошествии указанного времени раствор осторожно сливают при помощи стеклянного сифона или фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель с пористой пластинкой (или через волокнистый асбест или стеклянную вату) Через бумажный фильтр раствор перманганата фильтровать нельзя Титр выстоявшегося и профильтрованного раствора защищенного от пыли и испарения практически не изменяется длительное время За 4 мес он понижается на 0 5 % если раствор не фильтровался то за это же время титр его может уменьшиться на 5 %

Титр перманганата уменьшается вследствие окисления органических загрязнений находящихся в воде а также вследствие того, что перманганат постепенно разлагается с выделением кислорода В нейтральных растворах скорость разложения очень мала но она увеличивается при подкислении раствора Разложение перманганата ускоряется также действием света, а особенно каталитически — присутствием MnO_2 и ионов Mn^{2+}

Для быстрого приготовления 0 1 н раствора перманганата ~3 2 г $KMnO_4$ (х ч) растворяют, как описано выше, в 1 л воды, нагревают раствор до кипения и выдерживают его при этой температуре на водяной бане в течение 1 ч Затем раствор фильтруют через асбест, стеклянную вату или фильтрующую воронку в склянку с притертой пробкой После охлаждения раствора до комнатной температуры устанавливают его титр

Если титр раствора перманганата уменьшился на 1 % то необходимо через несколько дней его снова проверить, если титр раствора прогрессивно убывает то таким раствором пользоваться нельзя Препарат из которого готовится раствор следует очистить перекристаллизацией или изъять из употребления

Для приготовления 0 01 н раствора перманганата отбирают пипеткой 100,0 мл 0 1 н раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют до метки бидистиллированной водой перегнанной с несколькими кристалликами перманганата 0 01 н раствор довольно быстро разлагается и изменяет свой титр, его следует готовить незадолго перед использованием

Устойчивый длительное время 0 01 н раствор перманганата готовят растворением 0 32 г $KMnO_4$ (х ч) в 1 л дистиллированной воды Раствор сначала выдерживают 1 ч на кипящей водяной бане затем кипятят несколько минут После охлаждения раствор фильтруют через стеклянную фильтрующую воронку в темную склянку Титр такого раствора не изменяется 2—3 мес

Стандартизация раствора перманганата калия

Лучшими веществами для стандартизации растворов перманганата являются щавелевая кислота оксалат натрия и оксалат аммония Устанавливают титр также по мышьяковистому ангидриду, металлическому железу и соли Мора

Стандартизация по щавелевой кислоте

Свойства щавелевой кислоты COOH·COOH·$2H_2O$. $M = 126{,}066$. При 189 °C плавится и разлагается с образованием CO, CO_2 и H_2O. При температуре выше 30 °C начинается потеря кристаллизационной воды, при 100 °C происходит полное обезвоживание. Безводная щавелевая кислота сильно гигроскопична и снова поглощает влагу из воздуха. Препараты х. ч. содержат не менее 99,8 % COOH·COOH·$2H_2O$.

Перманганат калия взаимодействует со щавелевой кислотой по уравнению

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Применяемая щавелевая кислота должна быть химически чистой, ее состав должен строго соответствовать формуле $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Щавелевую кислоту подвергают очистке путем перекристаллизации и для установки нормальности раствора перманганата применяют только свежеперекристаллизованную щавелевую кислоту, так как она при хранении может терять часть кристаллизационной воды.

Эквивалент щавелевой кислоты $Э = M/2 = 63{,}033$ г.

Перекристаллизация щавелевой кислоты. Отвешивают 100 г щавелевой кислоты в стакан вместимостью 300 мл, приливают 150 мл горячей воды и нагревают до полного ее растворения, непрерывно перемешивая стеклянной палочкой. Горячий раствор фильтруют через бумажный складчатый фильтр. Воронку и фильтр берут таких размеров, чтобы вместился сразу весь горячий раствор. Воронку следует употреблять с укороченной трубкой, так как длинная трубка забивается кристаллами. Большие количества раствора необходимо фильтровать через воронку горячего фильтрования.

Чтобы ускорить кристаллизацию, стакан с фильтратом помещают для охлаждения в кристаллизатор вместимостью 2—3 л, наполненный холодной водой, и перемешивают, при появлении кристаллов перемешивание ускоряют. По охлаждении раствора перемешивание продолжают еще 10 мин, при этом получаются мелкие кристаллы щавелевой кислоты.

Выделившиеся кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрованием с отсасыванием. Весь раствор с кристаллами сразу выливают в воронку. Кристаллы, оставшиеся на стенках стакана, счищают в воронку стеклянной палочкой. Отсасывание производят до тех пор, пока из трубки воронки не прекратится стекание капель раствора, а кристаллы не станут белоснежными.

Кристаллическую щавелевую кислоту вместе с фильтрами извлекают из воронки и помещают на сложенный вдвое лист фильтровальной бумаги. Кристаллы равномерно распределяют по бумаге, накрывают их вторым листом фильтровальной бумаги и тщательно отжимают. Когда бумага станет влажной, ее заменяют новой и снова отжимают; этот процесс продолжают до тех пор, пока бумага не перестанет увлажняться. При каждой смене бумаги кристаллы разрыхляют и перемешивают стеклянной палочкой. Их сушат до тех пор, пока они не перестанут прилипать к палочке и не будут отставать от нее при легком постукивании. После этого их оставляют на воздухе еще 30 мин, распределив тонким слоем на листе фильтровальной бумаги, выход ~70 г. Полученную таким образом кристаллическую щавелевую кислоту хранят в плотно закрытой банке или бюксе.

Приготовление 0,1 н раствора щавелевой кислоты Для стандартизации 0 1 н раствора $KMnO_4$ готовят 250—500 мл 0,1 н раствора щавелевой кислоты но не более так как щавелевая кислота в растворе постепенно разлагается и долго храниться не может Растворы щавелевой кислоты хранят в темноте

Для приготовления 0 5 л 0 1 н раствора щавелевой кислоты взвешивают 3 1516 г на часовом стекле или в бюксе Навеску переводят в мерную колбу вместимостью 0 5 л растворяют ее в 150—200 мл воды, затем объем колбы доводят водой до метки и хорошо перемешивают

Щавелевую кислоту во время хранения в растворе разлагают плесневые грибки Если к раствору во время приготовления прибавить 300 мл разбавленной H_2SO_4 (1 5) на 1 л раствора то получают раствор, устойчивый несколько месяцев

Титрование Отбирают пипеткой 3—4 порции по 25,0 мл 0,1 н раствора щавелевой кислоты в колбы для титрования В каждую прибавляют по 15 мл 2 н раствора H_2SO_4 и нагревают до 80—90 °С (но не до кипения[1]) затем медленно титруют 0 1 н раствором перманганата, подложив под колбу лист белой бумаги для лучшего наблюдения изменений окраски Титруют быстро падающими каплями при хорошем перемешивании Под конец титрования колбу подогревают и дотитровывают раствор $H_2C_2O_4$ добавляя раствор перманганата по каплям до появления устойчивого бледно розового окрашивания Отсчет по бюретке с перманганатом производят по верхнему краю мениска

Для установки титра перманганата методом отдельных навесок берут 3—4 отдельные точные навески по 0,16 г свежеперекристаллизованной щавелевой кислоты в колбы для титрования и растворяют их в 50—100 мл воды добавляют по 10 мл 2 н H_2SO_4 нагревают до 80—90 °С и титруют, как описано выше

Стандартизация по оксалату аммония $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$

Белое кристаллическое вещество $M = 142,112$, $\rho = 1\,50$ Реактив устойчив на воздухе, при нагревании от 68 до 133 °С теряет молекулу воды, при нагревании выше 182 °С разлагается Растворим в воде мало растворим в этаноле Очистка производится перекристаллизацией Продажные препараты х ч или ч д а содержат не менее 99,8 % $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$

Оксалат аммония можно приготовить из щавелевой кислоты и аммиака Растворяют 104 г щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в 160 мл воды при нагревании до 60 °С и раствор фильтруют через складчатый фильтр или воронку горячего фильтрования Фильтрат собирают в фарфоровую чашку, в которой находится 142 мл концентрированного аммиака Раствор охлаждают холодной водой при непрерывном помешивании Выпавшие кристаллы сразу же отфильтровывают и сушат на воздухе при комнатной температуре

Эквивалент оксалата аммония $Э = M/2 = 71,055$

Для стандартизации 0 1 н раствора перманганата берут 3—4 точные навески по 0,18 г, помещают в колбы для титрования, растворяют в 25 мл воды добавляют по 20 мл 2 н раствора H_2SO_4 и нагревают до 70—80 °С, не доводя до кипения Горячий раствор титруют 0 1 н раствором перманганата до появления слабо розового окрашивания Первые капли прибавленного перманганата обесцвечиваются медленно, затем реакция ускоряется

Для титрования методом пипетирования готовят 250—500 мл 0 1 н раствора оксалата аммония Для приготовления 500 мл 0 1 н раствора требуется 3,5528 г

Отбирают 25,0 мл 0,1 н раствора оксалата аммония в колбу для титрования, добавляют 20 мл 2 н раствора H_2SO_4, нагревают до 70—80 °C и титруют 0,1 н раствором перманганата до появления устойчивого слабо розового окрашивания. Вблизи конечной точки титрования раствор подогревают и дотитровывают.

Стандартизация по оксалату натрия $Na_2C_2O_4$

Белый кристаллический порошок, кристаллизуется без воды. $M = 134{,}00$. Растворимость в 100 мл воды 2,77 г при 10 °C, 3,30 г при 20 °C, 5,54 г при 80 °C, нерастворим в этаноле. Начинает разлагаться при температуре выше 240 °C на Na_2CO_3 и CO. Негигроскопичен. После перекристаллизации его высушивают в сушильном шкафу при 105—110 °C. Продажные препараты х. ч. содержат не менее 99,8 % $Na_2C_2O_4$, ч. д. а. — не менее 99,6 %.

Эквивалент оксалата натрия $Э = M/2 = 67{,}00$.

Из перекристаллизованного и высушенного препарата готовят раствор необходимой нормальности. Берут 3—4 аликвотные части по 25,0 мл пипеткой в колбы для титрования. К каждому раствору в колбе добавляют по 15 мл 2 н раствора H_2SO_4, нагревают до 80—90 °C и титруют, как и щавелевую кислоту, до появления слабого розового окрашивания.

Для стандартизации 0,1 н раствора $KMnO_4$ методом отдельных навесок берут несколько точных навесок оксалата натрия по 0,17 г, растворяют каждую из них в 50—100 мл воды, добавляют по 15 мл 2 н раствора H_2SO_4, нагревают до 80—90 °C и титруют до появления слабо розового окрашивания.

Стандартизация по металлическому железу

Пользуются фортепианной проволокой, содержание железа в которой точно известно (по паспорту) и не ниже 99,5 %. Ион Fe^{2+} окисляется перманганатом по уравнению

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 +$$

$$+ K_2SO_4 + 8H_2O$$

Эквивалент металлического железа $Э = M = A = 55{,}847$.

Для стандартизации 0,1 н раствора перманганата готовят 250 мл 0,1 н раствора соли железа, растворяя ~1,4 г (точная навеска) фортепианной проволоки в 80—100 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 9). В колбу с навеской предварительно добавляют 0,3—0,5 г бикарбоната натрия $NaHCO_3$ (или карбоната магния $MgCO_3$). Колбу закрывают пробкой с клапаном Бунзена и нагревают на песчаной бане до полного растворения железа. После полного растворения навески раствор слабо кипятят еще несколько минут, затем охлаждают (не открывая пробки!) и быстро переливают в мерную колбу на 250 мл. Споласкивают колбу, в которой производилось растворение навески, несколько раз свежепрокипяченной и охлажденной водой, сливая смывные воды в ту же мерную колбу. Содержимое колбы доводят водой до метки, колбу плотно закрывают пробкой и хорошо перемешивают. Отбирают пипеткой 25,0 мл раствора соли железа в колбу для титрования, добавляют 5 мл концентрированной H_3PO_4 и титруют раствором перманганата при комнатной температуре до появления слабо розового окрашивания.

Для стандартизации методом отдельных навесок берут 3—4 навески фортепианной проволоки по 0,15—0,20 г в отдельные конические колбы на 250 мл, растворяют их в 40—50 мл разбавленной H_2SO_4

(1:9) с добавкой 0,3—0,5 г $NaHCO_3$ с использованием клапана Бунзена охлаждают, добавляют 5 мл концентрированной H_3PO_4 и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия до появления слабого розового окрашивания.

Стандартизация по 0,1 н. раствору тиосульфата натрия

В колбу для титрования вместимостью 500 мл помещают 2—3 г иодида калия KI и растворяют их в 20 мл воды, добавляют 10 мл разбавленной H_2SO_4 (1:5) и из бюретки 25,0—30,0 мл стандартизуемого раствора $KMnO_4$ (0,1 н.). Дают закрытой смеси постоять 10 мин в темноте, разбавляют до 200 мл водой и титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до появления желтого окрашивания раствора. Добавляют 2—3 мл 0,5%-ного раствора крахмала и титруют синий раствор до полного обесцвечивания.

РОДАНОМЕТРИЯ

В роданометрическом методе рабочим раствором служит титрованный раствор роданида аммония или роданида калия.

При взаимодействии роданида аммония и нитрата серебра

$$NH_4SCN + AgNO_3 = \downarrow AgSCN + NH_4NO_3$$

образуется малорастворимый в воде и в кислотах осадок роданида серебра AgSCN. Метод применяют для определения галогенидов и серебра.

Поскольку осадок AgSCN нерастворим в кислотах, то это дает возможность определять серебро в сплавах после их растворения в кислотах. Преимуществом метода является также возможность титровать галогениды в кислой среде, что невозможно по методам Мора и Фаянса.

Роданид аммония (тиоцианат аммония) NH_4SCN

Свойства

Белое кристаллическое вещество, $M = 76,121$, $\rho = 1,305$, $t_{пл} = 149,7$ °С. Расплывается во влажном воздухе, хорошо растворим в воде и в этаноле. При нагревании до 90 °С частично переходит в тиомочевину, при нагревании выше 180 °С разлагается. Имеющийся в продаже препарат любой квалификации содержит не менее 98 % NH_4SCN.

Несмотря на то, что роданид аммония бывает достаточно чистым, из-за его гигроскопичности нельзя приготовить титрованный раствор по точной навеске. Поэтому готовят растворы приблизительной концентрации, а затем устанавливают их титр. Растворы роданида аммония вполне устойчивы: их титр при длительном хранении не изменяется.

Приготовление 0,1 н. раствора

Растворяют 7,6—8,0 г роданида аммония (х. ч. или ч. д. а.) в воде и разбавляют до 1 л.

Роданид калия (тиоцианат калия) KSCN

Свойства

Белое кристаллическое вещество, $M = 97,184$, $\rho = 1,882$, $t_{пл} = 176,8$ °С. Расплывается во влажном воздухе.

При кристаллизации из растворов при низкой температуре получается кристаллогидрат $KSCN \cdot 0,5 H_2O$, устойчивый при температуре от −29,5 до +16,8 °С. При 430 °С он становится синим, при охлаждении снова обесцвечивается. Эта соль может быть получена химически чистой путем двукратной перекристаллизации из водного раствора. Кристаллы сначала высушивают в эксикаторе при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при 120—150 °С. Полученный препарат хранят в банке с притертой пробкой, защищая от действия света и паров кислоты. Он пригоден для приготовления титрованных растворов по точной навеске. Товарные препараты х. ч. или ч. д. а. содержат 99 % KSN.

Приготовление растворов

Для приготовления 0,1 н. раствора 9,7184 г роданида калия растворяют в воде и доводят до 1 л водой. 0,02 или 0,01 н. растворы готовят разбавлением 0,1 н. раствора соответственно в 5 или 10 раз.

Стандартизация растворов роданида

Стандартизация по раствору нитрата серебра

Отбирают пипеткой 25,0 мл 0,1 н. установленного по Мору или гравиметрически раствора нитрата серебра, добавляют 1 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов, 5 мл разбавленной HNO_3 (1 : 1) и титруют приготовленным раствором роданида аммония или роданида калия до первого изменения окраски раствора. Затем медленно титруют, перемешивая, до появления неисчезающей красноватой окраски.

Приготовление индикатора — насыщенного раствора железоаммонийных квасцов — см. гл. 2.

Стандартизация по раствору ртути

Готовят стандартный раствор ртути. Растворяют 2 г металлической ртути в 55 мл концентрированной HNO_3. После полного растворения ртути к раствору для окисления Hg_2^{2+} до Hg^{2+} прибавляют по каплям 0,5 %-ный раствор перманганата калия до появления заметного розового окрашивания. Раствор количественно переводят в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Для титрования отбирают 10,0—20,0 мл раствора соли ртути в колбу, добавляют несколько капель 5 %-ного раствора соли Мора до исчезновения розового окрашивания избытка перманганата, разбавляют водой до ~30 мл, прибавляют 0,5 мл насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов и титруют раствором роданида аммония (или калия) до появления розового окрашивания. По стандартному раствору ртути устанавливают 0,01—0,02 н. растворы роданида. Титр раствора роданида вычисляют на ртуть.

ТИТАНОМЕТРИЯ

В титанометрии рабочим раствором служит титрованный раствор трихлорида титана $TiCl_3$ или сульфата титана (III) $Ti_2(SO_4)_3$. Раствор трихлорида титана быстро окисляется на воздухе и изменяет свой титр, поэтому титрование возможно только в атмосфере CO_2 или другого инертного газа. Растворы сульфата титана (III) в 4 н. H_2SO_4 более устойчивы на воздухе: в течение 20 ч титр раствора изменяется незначительно.

Приготовление и хранение 0,1 н раствора

Приготовление раствора сульфата титана (III)

Имеющийся в продаже сульфат титана (III) содержит ~15 % $Ti_2(SO_4)_3$, что соответствует примерно 1 н $Ti_2(SO_4)_3$ (M=383,98 $Э$=191,99) Разбавляют 100 мл такого раствора до 1 л 4 н H_2SO_4 (112 мл концентрированной H_2SO_4 смешаны с водой и разбавлены до 1 л) Приготовленный раствор содержит много ионов Ti(IV)

Приготовление из имеющегося в продаже раствора хлорида титана (III)

Препарат содержит ~15 % $TiCl_3$ (M=154 28) ρ=1 2 Кипятят 1 мин 25 мл такого раствора с 50 мл 25 %-ной HCl и после охлаждения разбавляют водой до 1 л

Растворы сульфата и хлорида титана (III) имеют фиолетовый цвет, сохраняют их в склянках из темного стекла, защищенных от прямого солнечного света Для восстановления 100 или 200 мл приготовленного раствора встряхивают с 200—300 мл жидкой амальгамы цинка в течение 1 мин и переливают в бутыль для хранения раствора Так обрабатывают весь раствор

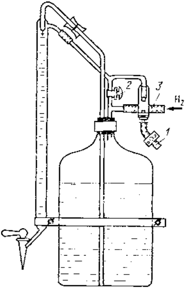


Рис 16 Установка для хранения стандартного раствора солей титана (III)

1 и *3* — резиновые трубки, *2* — кран *4* — притертые друг к другу шаровые поверхности Бюретка с автоматической установкой нуля

Титрованные растворы Ti(III) хранят в специальной установке, бюретка соединена с бутылью сифоном и раствор находится в атмосфере химически инертного газа (рис 16, см рис 9) Бюретку наполняют раствором через кран 2 Пространство над раствором в склянке и бюретке заполняют CO_2 или H_2, поступающим из аппарата Киппа Кран аппарата Киппа всегда открыт

Установка должна быть собрана герметично и без применения каучука После наполнения бутыли *1* раствором соли титана (III) открывают кран бюретки и пропускают медленный ток CO_2 из аппарата Киппа в течение 1 ч для вытеснения воздуха из всей установки Кран бюретки закрывают и дают раствору стоять 2—3 сут Перед титрованием снова пропускают CO_2 через бюретку 15 мин Иногда пользуются для титрования раствором соли титана (IV), восстанавливая его до титана (III) непосредственно в бюретке в момент титрования Для этого в бюретку помещают кусочек ваты, а поверх него слой электролитического кадмия высотой ~10 см Налитый в бюретку титрованный раствор соли титана (IV), проходя через колонку с кадмием, полностью восстанавливается до титана (III) Нормальность равна нормальности исходного раствора титана (IV)

Стандартизация растворов

Стандартизация по раствору дихромата калия

Отбирают 25,0 мл 0,1 н раствора дихромата калия в колбу для титрования, добавляют воду до 50 мл затем 10 мл разбавленной H_2SO_4 (1 1), прибавляют 5 капель 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 и титруют 0 1 н раствором соли титана (III) до перехода фиолетового окрашивания в слабо зеленое (Cr^{3+})

Можно титровать раствором дихромата калия стандартизируемый раствор соли титана (III) при тех же условиях При этом фиолетовый цвет титана будет переходить в зеленоватый, а в конечной точке появится фиолетовое окрашивание от дифениламина

Стандартизация по 0,1 н раствору железоаммонийных квасцов

Железоаммонийные квасцы перед употреблением перекристаллизовывают, так как они при хранении выветриваются

Эквивалент железоаммонийных квасцов $Э = M$ 2 = 482,193

Отбирают пипеткой 25 0 мл 0,1 н раствора железоаммонийных квасцов в колбу для титрования Добавляют 10 мл 2 н (или 5 %-ной по объему) H_2SO_4 и нагревают до 50—60 °С Затем добавляют 1 мл 10%-ного раствора роданида калия и 0 3 г бикарбоната натрия $NaHCO_3$ для удаления воздуха из колбы После этого красно-коричневый раствор немедленно титруют 0,1 н раствором соли титана (III) Вблизи конечной точки титрования, когда окраска начнет бледнеть, раствор титранта добавляют по каплям при непрерывном перемешивании до полного обесцвечивания

Стандартизация по титрованному 0,1 н раствору перманганата калия

Отбирают 25,0 мл 0,1 н раствора соли титана (III) в колбу для титрования заполненную CO_2, нагревают до 50 °С и титруют 0,1 н раствором перманганата калия, при этом фиолетовая окраска раствора титана (III) постепенно бледнеет, и вблизи конечной точки титрования раствор становится бесцветным Титрование заканчивают при появлении слабо-розовой окраски от одной избыточной капли раствора перманганата Во время титрования раствор непрерывно хорошо перемешивают

Стандартизация по железной руде

Берут 3—4 навески стандартного образца железной руды по 0,15—0 20 г в конические колбы вместимостью 200—250 мл и растворяют их при нагревании на плитке в 10 мл концентрированной HCl После разложения руды на дне колбы остается только легкий белый осадок кремниевой кислоты, не содержащий крупинок неразложившейся руды Колбу снимают с плитки и содержимое разбавляют холодной водой до ~100 мл, обмывая ею стенки колбы

К полученному раствору прибавляют 2 мл 10 %-ного раствора роданида аммония и 3 раза по 0,3 г бикарбоната натрия для вытеснения из колбы воздуха и заполнения ее CO_2 Затем сразу же титруют ярко-красный раствор роданида железа 0,1 н раствором соли титана (III) при непрерывном перемешивании Когда окраска раствора начнет бледнеть, продолжают титровать по каплям до полного обесцвечивания Раствор соли титана (III) стандартизируют в день его применения Титр раствора рассчитывают по железу

ТОРИМЕТРИЯ

Ториметрия — метод титриметрического анализа, в котором применяют титрованный раствор нитрата тория. Определение фтора основано на реакции осаждения фторида тория ThF_4. Определяют небольшие количества фтора в слабокислой среде с индикатором — ализариновым красным С (при pH 2,5—3,0) или с пирокатехиновым фиолетовым (при pH 5,0—6,5).

Нитрат тория $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$

Белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и в этаноле. $M = 552,12$. Расплывается на воздухе, при 500 °С полностью переходит в ThO_2. В 100 мл воды при 20 °С растворяется 191 г $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$.

Кристаллизуется из холодного раствора (с несколькими каплями HNO_3) с 12 молекулами H_2O. При выпаривании при комнатной температуре образуется соль с $5H_2O$, которая при 80 °С переходит в трехводную соль. При 125—150 °С остается $0,5H_2O$, выше 150 °С происходит потеря оксидов азота и остатка воды.

Препарат ч. д. а. содержит не менее 48,0 % ThO_2, чистый — не менее 46,5 %.

Для приготовления нитрата тория растворяют 100 г сульфата тория $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ в 1,5 л воды при нагревании до 60 °С и осаждают $Th(OH)_4$ действием аммиака. Жидкость кипятят несколько минут, осадок отфильтровывают с отсасыванием и промывают водой до отрицательной реакции фильтрата на ион SO_4^{2-}. Осадок растворяют в концентрированной HNO_3 и выпаривают на водяной бане досуха. Полученные кристаллы соответствуют составу $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$.

Приготовление и стандартизация растворов нитрата тория

Для приготовления ~0,05 н. раствора нитрата тория растворяют 6,9—7,0 г $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ в 1 л воды.

Стандартизация раствора нитрата тория гравиметрическим методом

Отбирают пипеткой 100,0 мл раствора в стакан, нагревают почти до кипения и добавляют по каплям аммиак, разбавленный (1 : 1) до появления запаха. Раствор с осадком $Th(OH)_4$ нагревают на песчаной бане 3 мин и фильтруют через фильтр белая лента. Декантируют жидкость и промывают осадок в стакане 2—3 раза 2 %-ным горячим раствором нитрата аммония NH_4NO_3. Осадок промывают на фильтре 3 раза тем же раствором, а затем 3 раза горячей водой. Фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель, высушивают и озоляют. Осадок прокаливают в муфельной печи при 800—900 °С. После охлаждения в эксикаторе взвешивают оксид тория ThO_2.

Делением массы осадка ThO_2 на объем аликвотной части (100 мл) получают титр раствора по ThO_2. Поскольку 1 экв ThO_2 (264,05) соответствует 4 экв фтора (18,998 · 4 = 75,99), то для вычисления титра раствора по фтору следует полученную массу ThO_2 умножить на коэффициент

$$K = 75,99/264,05 = 0,2878$$

1 мл точно 0,05 н раствора $Th(NO_3)_4$ соответствует 0,0009499 г F^-.

Пример Масса ThO_2 составляет 0,3262 г

$$T_{ThO_2} = 0,3262 \ 100 = 0,003262 \text{ г/мл},$$

$$T = 0,003262 \ 0,2878 = 0,0009388 \text{ г/мл фтора}$$

Стандартизация раствора нитрата тория титрованием с ализарином С

Берут 3—4 точные навески по 0 1 г фторида натрия, предварительно высушенного при 150 °С до постоянной массы и помещают их в колбы для титрования Приливают к ним по 25 мл воды и растворяют их Прибавляют к раствору 0 4 мл 0,1 %-ного раствора ализаринового красного С и по каплям 0,1 н раствор NaOH до перехода желтой окраски раствора в красно фиолетовую, затем добавляют по каплям 0,1 н раствор HCl (или HNO_3) до перехода окраски в лимонно желтую Переход окраски должен произойти от одной капли HCl или HNO_3 Прибавляют 2 5 мл буферного раствора (pH 2 9 –3,0) доливают объем раствора до ~50 мл водой и титруют 0,05 н раствором нитрата тория до перехода желтой окраски раствора в слабо розовую Титрование нужно проводить при дневном освещении

Для приготовления буферного раствора с pH 2,9—3,0 готовят 1 н раствор монохлоруксусной кислоты Нейтрализуют 200 мл 1 н раствора $CH_2ClCOOH$ 1 н раствором NaOH по фенолфталеину добавляют 200 мл 1 н раствора $CH_2ClCOOH$ и разбавляют водой до 1 л

ЦЕРИМЕТРИЯ

В цериметрии рабочим титрованным раствором служит раствор сульфата церия (IV) Церий (IV) в кислой среде является сильным окислителем он восстанавливается до церия (III) $E = +1,55$ В Эквивалент сульфата церия (IV) равен его молекулярной массе

Титрованию солью церия (IV) не мешает присутствие в титруемом растворе многих органических веществ (например, спиртов) Титрование возможно в серно и солянокислых растворах Им можно титровать горячие растворы Титр растворов церия (IV) не изменяется при кипячении Титрованию солями церия (IV) мешают ионы фосфата, образующие осадок фосфата церия (IV), этот недостаток устраняют увеличением кислотности выше 1 н

Для приготовления титрованных растворов солей церия (IV) служит двойная соль сульфата церия и аммония $Ce(SO_4)_2 \ 2(NH_4)_2SO_4 \ 2H_2O$ а также сульфат церия — кристаллогидрат $Ce(SO_4)_2 \ 4H_2O$ или безводный $Ce(SO_4)_2$

Сульфат церия (IV) $Ce(SO_4)_2 \ 4H_2O$

Желтые игольчатые или ромбические кристаллы, $M = 404,30$ При 155 °С обезвоживается, переходя в темно желтый порошок $Ce(SO_4)_2$, при 300 °С разлагается на CeO_2 и SO_3 Водные растворы сульфата церия (IV) желтого цвета, гидролизуются Хорошо растворим в разбавленных кислотах с образованием оранжевых растворов

Для получения сульфата церия (IV) препарат сульфата, хлорида или карбоната церия (III) растворяют в 0,5 н H_2SO_4 и осаждают церий избытком насыщенного на холоду раствора щавелевой кислоты Осадок промывают декантацией в стакане а затем на фильтре горячей

водой до полного удаления щавелевой кислоты (Отдельные порции промывных вод проверяют аммиачным раствором хлорида кальция) Полученный осадок высушивают в фарфоровой чашке, затем помещают в муфельную печь и прокаливают сначала при невысокой температуре до сгорания органических веществ, а затем при 700—800 °С до превращения Ce_2O_3 (белый порошок) в CeO_2 (кристаллы светло желтого цвета) При более высокой температуре осадок прокаливать не рекомендуется, так как полученный после этого диоксид церия почти нерастворим в H_2SO_4 Из полученного диоксида церия готовят раствор сульфата церия путем растворения его в серной кислоте

Препарат сульфата церия ч. д а содержит не менее 100 % действующего начала в пересчете на $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$

Приготовление растворов

Растворы солей церия всегда бывают загрязнены другими редкоземельными элементами Для приготовления 0 1 н раствора церия (IV) к 500 мл воды приливают 30 мл концентрированной H_2SO_4, перемешивают и всыпают 64 г двойной соли сульфата церия и аммония ($Э = 632,55$), хорошо перемешивают до полного растворения соли После охлаждения, если раствор мутный, его фильтруют и разбавляют водой до 1 л

Для приготовления раствора из сульфата церия (IV) поступают также берут 41 г $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ или 34 г $Ce(SO_4)_2$ на 1 л раствора

Для приготовления 0,02 н раствора сульфата церия (IV) 3,5—4 г диоксида церия CeO_2 растворяют в стакане в 100 мл разбавленной H_2SO_4 (1 1) при перемешивании и нагревании на песчаной бане Нагревание продолжают 2—3 ч пока почти вся CeO_2 не перейдет в раствор Стакан при этом накрывают часовым стеклом для предупреждения испарения воды, затем раствор разбавляют водой до 600—700 мл, охлаждают и фильтруют через фильтр красная лента в мерную колбу вместимостью 1 л После обмывания стакана и фильтра водой раствор доводят до метки

Для приготовления 0,1 н раствора берут 20 г CeO_2 200 мл H_2SO_4 (1 1) и далее поступают, как описано выше В 0,1 н растворе соли Ce (IV) должно содержаться ~1 н свободной серной кислоты При кислотности ниже 0,5 н может образоваться осадок вследствие гидролиза

Кислые растворы солей церия (IV) хорошо сохраняют свой титр без изменений длительное время Титр раствора за год изменяется не более, чем на 0,02 %

Стандартизация растворов

Стандартизация по оксалату натрия

Помещают 0,2 г оксалата натрия х ч в широкогорлую колбу для титрования и растворяют в 40—50 мл воды Добавляют 10—20 мл концентрированной HCl и 5 мл раствора монохлорида иода Раствор разбавляют водой до ~100 мл, добавляют 1—2 капли раствора ферро *о*-фенантролина, нагревают до 50 °С и титруют 0,1 н раствором соли церия (IV), следя, чтобы температура не снижалась ниже 45 °С Раствор рекомендуется осторожно перемешивать термометром чтобы можно было контролировать температуру Если температура снизилась до 45 °С, то раствор подогревают снова до 50 °, но не более, так как индикатор при более высокой температуре разрушается Раствор, окра

шенный в красноватый цвет, титруют до получения бледно голубого окрашивания, которое должно сохраняться не менее 1 мин

Стандартизация по 0,1 н раствору тиосульфата натрия

Отбирают 25 0 мл раствора церия (IV) в коническую колбу для титрования с притертой пробкой, добавляют 10 мл разбавленной H_2SO_4 (1 9), 0,5 г безводного карбоната натрия и 3 г иодида калия KI Колбу закрывают пробкой, перемешивают и оставляют на 10 мин в покое Обмывают пробку водой и титруют выделившийся иод 0 1 н раствором тиосульфата натрия до появления желтого окрашивания Добавляют 3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала и медленно титруют при тщательном перемешивании до обесцвечивания синего раствора

Раствор сульфата церия (IV) стандартизируют также по щавелевой кислоте Можно стандартизировать по 0,1 н раствору соли Мора Титрование 0,1 н раствора соли Мора проводят как раствором дихромата, так и раствором сульфата церия (IV) в присутствии фенилантраниловой кислоты в кислой среде

РАСТВОРЫ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА

Соль Мора $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$

Бледные голубовато зеленые кристаллы или порошок, $M=392,14$

Не выветривается на воздухе При 100 °С теряет кристаллизационную воду, превращаясь в белый порошок При растворении в воде гидролизуется Для приготовления 0 1 н раствора 39 5 г соли Мора растворяют в 200 мл воды, содержащей 50 мл концентрированной H_2SO_4 После растворения соли объем доводят водой до 1 л

Очистка соли Мора перекристаллизацией невозможна Имеющийся в продаже реактив квалификации х ч или ч д а содержит 99,7 % $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, хранят в склянках из темного стекла Эквивалент соли Мора равен ее молекулярной массе В растворах соль Мора постепенно окисляется кислородом воздуха

Титр раствора соли Мора устанавливают непосредственно перед употреблением, находя соотношение между титрованным раствором перманганата или бихромата калия и раствором соли Мора Для этого отбирают 25,0 мл раствора соли Мора в колбу для титрования, добавляют 5 мл концентрированной H_3PO_4 и титруют 0,1 н раствором перманганата до появления устойчивого слабо розового окрашивания или раствором $K_2Cr_2O_7$ с дифениламином до синего окрашивания По результатам титрований вычисляют нормальность раствора соли Мора

Железоаммонийные квасцы

Железоаммоний сульфат $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ ($M=964,386$)

Кристаллы светло фиолетового цвета Растворимы в воде, водные растворы гидролизуются, хорошо растворяются в разбавленных кислотах HNO_3, H_2SO_4 и HCl

Для определения титана применяют 0,1 н раствор железоаммонийных квасцов Реакция протекает по уравнению

$$Ti_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 = 2Ti(SO_4)_2 + 2FeSO_4$$

Эквивалент квасцов $Э=M/2=482,193$

Для приготовления 0,1 н раствора 48 22 г железоаммонийных квасцов растворяют в 200 мл воды, содержащей 10 мл концентриро

ванной H_2SO_4. Для ускорения растворения крупных кристаллов раствор слегка подогревают, размешивая его стеклянной палочкой. После растворения кристаллов раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят водой до метки.

Для перекристаллизации готовят насыщенный раствор (120 г квасцов на 100 мл воды, содержащей 5 мл концентрированной H_2SO_4 и 1 мл 30 %-ного пероксида водорода) при нагревании. Раствор фильтруют и охлаждают при помешивании. Если кристаллизации не происходит, прибавляют кристаллик квасцов. Выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием, промывают небольшим количеством воды, затем этанолом, хорошо отсасывают и высушивают между листами фильтровальной бумаги.

Стандартизация раствора гравиметрическим методом

Отбирают 3—4 пробы раствора (0,1 н.) железоаммонийных квасцов по 25,0 мл в стаканы вместимостью 200 мл и ставят на песчаную баню. Нагревают до кипения и по каплям при постоянном перемешивании добавляют аммиак (1:1) до появления слабой мути гидроксида железа $Fe(OH)_3$, затем еще несколько капель до слабого запаха аммиака и хорошо перемешивают стеклянной палочкой. Разбавляют горячей водой до 50—70 мл и нагревают 15 мин на слабом огне (на сетке!) или на кипящей бане, после чего фильтруют в горячем состоянии через фильтр белая или красная лента диаметром 9 см. Сначала на фильтр декантируют прозрачный раствор с осадка. Затем осадок в стакане промывают декантацией 2—3 раза 2 %-ным раствором нитрата аммония, к которому добавлено несколько капель аммиака, и переводят осадок на фильтр; частицы осадка со стенок стакана смывают тем же 2 %-ным раствором NH_4NO_3. Осадок на фильтре промывают 3—4 раза горячим 2 %-ным раствором NH_4NO_3, а затем 3—4 раза горячей водой. Фильтр с осадком подсушивают на воздухе, завертывают осадок в фильтр и помещают в прокаленный до постоянной массы фарфоровый или платиновый тигель. Далее фильтр обугливают сначала на слабом пламени горелки. Затем озоляют и прокаливают в муфельной печи при 800 °C до постоянной массы (30—40 мин). Взвешивают оксид железа (III).

1 мл 0,1 н. раствора квасцов соответствует 4,790 мг титана или 7,990 мг диоксида титана.

Стандартизация по 0,1 н. раствору перманганата или дихромата калия

Отбирают 25,0 мл раствора железоаммонийных квасцов, разбавляют водой до ~50 мл и восстанавливают Fe^{3+} пропусканием раствора через кадмиевый редуктор со скоростью не более 20 мл/мин. Редуктор промывают тремя порциями разбавленной H_2SO_4 (1:20) по 30—50 мл и титруют раствор 0,1 н. раствором перманганата или 0,1 н. раствором дихромата в присутствии фенилантраниловой кислоты.

Восстановление можно провести также с помощью хлорида олова (II). Упаривают 25,0 мл 0,1 н. раствора железоаммонийных квасцов в стакане вместимостью 200 мл до 5—10 мл. Добавляют 10—15 мл концентрированной HCl, нагревают и восстанавливают железо 10 %-ным раствором $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, как при определении железа в руде. Добавляют 10 мл насыщенного раствора хлорида ртути $HgCl_2$, 25 мл смеси Кнопа и титруют 0,1 н. раствором перманганата до слабого розового окрашивания или добавляют 3—5 капель 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_2SO_4 и титруют 0,1 н. раствором дихромата калия до перехода светло-зеленой окраски в сине-фиолетовую

Часть II ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Глава 4 МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

АЗОТ

Определение нитратного азота NO_3^-

Осаждение нитроном

Ход анализа К нейтральному раствору нитрата добавляют 10 капель концентрированной H_2SO_4 и разбавляют водой до 60—80 мл. Нагревают почти до кипения и добавляют 10 мл раствора ацетата нитрона. Выдерживают раствор с осадком в ванне с ледяной водой (0 °С) 2 ч. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 с отсасыванием. Осадок промывают холодным фильтратом, затем 10—15 мл ледяной воды малыми порциями. Осадок с тиглем сушат 45 мин при 110 °С и взвешивают нитронат нитрата ($C_{20}H_{16}N_4$) HNO_3. Фактор пересчета нитроната на HNO_3 — 0,1679, на NO_3^- — 0,1652.

Мешают Br^-, I^-, ClO_4^-, NO_2^-, так как они тоже дают труднорастворимые осадки.

Реактив

Ацетат нитрона. Смешивают 5 г нитрона с 5 мл ледяной уксусной кислоты и все растворяют в 100 мл воды. Раствор фильтруют через стеклянную фильтрующую воронку или фарфоровый фильтрующий тигель. Хранят на холоду в темном месте.

Осаждение α-динафтодиметиламином

Ход анализа К раствору пробы нитрата добавляют 10 мл 2 н. раствора H_2SO_4, нагревают до кипения и добавляют 10 мл раствора α-динафтодиметиламина. После охлаждения дают постоять 3 ч и затем фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 с отсасыванием, промывают холодной водой. Осадок с тиглем сушат при 110 °С 1 ч и взвешивают. Фактор пересчета осадка $(C_{10}H_7CH_2)_2NH \cdot HNO_3$ на HNO_3—0,1748, на NO_3^- — 0,1720. Определению мешают галогениды.

Реактив

α-Динафтодиметиламин. Растворяют 10 г реактива в 50 мл ледяной уксусной кислоты при нагревании и добавляют 50 мл воды.

АЛЮМИНИЙ

Определение Al^{3+} в растворе

Осаждение аммиаком

Ход анализа К раствору пробы объемом ~150 мл, содержащему ~50 мг Al^{3+} добавляют до 5 г сухого хлорида аммония (в зависимости от кислотности). Смесь перемешивают до растворения хлорида аммония и нагревают раствор до ~70 °С, затем добавляют по каплям разбавленный аммиак (1 : 1) до слабого запаха. Смесь хорошо перемешивают и кипятят короткое время, дают осадку осесть и декантируют

раствор через фильтр красная лента Осадок $Al(OH)_3$ промывают 2—3 раза декантацией 2 %-ным горячим раствором нитрата аммония с несколькими каплями аммиака Промывают на фильтре 3—4 раза тем же раствором NH_4NO_3 Осадок завертывают в фильтр помещают во взвешенный фарфоровый или платиновый тигель сушат, озоляют и прокаливают при 1200 °C в муфельной печи или на газовой горелке с дутьем в течение 20—30 мин Взвешивают оксид алюминия Al_2O_3

Уравнение реакции осаждения

$$Al^{3+} + 3NH_4OH = Al(OH)_3 + 3NH_4^+,$$

реакции прокаливания

$$2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$$

Фактор пересчета Al_2O_3 на 2Al равен 0,5292

При осаждении следует избегать избытка аммиака, так как это ведет к некоторому повышению растворимости осадка $Al(OH)_3$ Лучше осаждение вести в присутствии 2—3 капель 0,2 %-ного раствора индикатора метилового красного до появления желтого окрашивания К промывной жидкости — 2 %-ному раствору NH_4NO_3 добавляют аммиак также до появления желтого окрашивания метилового красного Полнота осаждения $Al(OH)_3$ достигается при pH 5,2

Для облегчения фильтрования и промывания осадка иногда к раствору с осадком добавляют фильтробумажную массу Прокаливание при 1200 °C ведут ~20 мин, чтобы Al_2O_3 перевести в негигроскопичную форму Органические кислоты (щавелевая, винная, лимонная) должны отсутствовать, так как они повышают растворимость $Al_2(OH)_3$ Промывание осадка раствором NH_4NO_3 с добавкой NH_4OH ведут для предотвращения перехода $Al(OH)_3$ в коллоидный раствор

Осаждение уротропином [гексаметилентетрамином $(CH_2)_6N_4$]

Ход анализа К 500 мл раствора, содержащего ~80 мг Al^{3+}, добавляют 12 г сухого хлорида аммония и 2—3 капли 0,1 %-ного раствора метилового оранжевого Нагревают раствор до кипения и добавляют по каплям 10 %-ный раствор уротропина до перехода красной окраски индикатора в желтую Нагревают смесь 1—2 ч на водяной бане, дают осадку отстояться, фильтруют и промывают осадок $Al(OH)_3$ как описано выше Прокаливают до Al_2O_3

Осаждение о-оксихинолином в уксуснокислой среде

Ход анализа К 100—150 мл слабо минеральнокислого раствора, содержащего ~30 мг Al^{3+}, добавляют 15 мл 3 %-ного ацетатного раствора о-оксихинолина Нагревают до кипения, снимают с плитки и при непрерывном перемешивании добавляют по каплям 2 н раствор ацетата аммония Если появилась муть, то добавление раствора ацетата прекращают, раствор нагревают и перемешивают до образования кристаллической пленки Добавляют медленно еще 25 мл раствора ацетата аммония и кипятят еще 10 мин Можно вместо кипячения оставить на 4—5 ч при 60 °C Горячий раствор фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 4 с отсасыванием, промывают осадок сначала горячей водой, затем холодной до исчезновения окрашивания фильтрата Осадок с фильтром сушат до постоянной массы при 130 °C Взвешивают оксинат алюминия $Al(C_9H_6ON)_3$ Фактор пересчета на Al — 0,05872

Осадок можно отфильтровать через фильтр красная лента, затем прокалить его при 1200 °C до Al_2O_3 Фактор пересчета Al_2O_3 на 2Al — 0,5292

Реактив

Раствор о-оксихинолина ацетатный 3%-ный. Растворяют 3 г о-оксихинолина в нескольких миллилитрах ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до 100 мл. К раствору добавляют по каплям разбавленный аммиак (1 : 1) до начала образования мути. Появившуюся муть растворяют добавлением по каплям разбавленной уксусной кислоты (1 : 1). Раствор устойчив в хранении.

Осаждение о-оксихинолином в виннокислой среде

Ход анализа. К раствору пробы добавляют 2—3 г сухой винной кислоты (для отделения Al от Be, Mg и др.). Это предотвращает осаждение $Al(OH)_3$ от действия аммиака. Далее добавляют 1—5 г сухого хлорида аммония и нейтрализуют раствор по метиловому красному аммиаком (1 : 1) по каплям до желтого окрашивания (до pH 4,5—9,5). Нагревают смесь до 70 °С, добавляют при перемешивании по каплям 3%-ный ацетатный раствор о-оксихинолина до полного осаждения Al^{3+} (до исчезновения образования мути в месте падения капли в растворе над осадком). Добавляют 1 мл аммиака (1 : 1) и нагревают 5 мин. Избытка аммиака следует избегать. Осадок оксината алюминия отфильтровывают, промывают и сушат при 130 °С, как описано выше.

Преимущество методики состоит в том, что осадок оксината алюминия получается кристаллический, легко фильтруемый и промываемый. Мешающие тяжелые металлы комплексуют цианидом.

Осаждение купфероном

Ход анализа. Из слабокислого раствора соли Al^{3+} осаждают на холоду (20 °С) полуторным избытком 6%-ного раствора купферона, хорошо перемешивают, дают осадку отстояться и сразу же фильтруют через фильтр «красная лента». Промывают осадок 0,15%-ным раствором купферона с добавлением той же кислоты, что и в исходном растворе, до той же кислотности. Влажный фильтр просушивают, озоляют и прокаливают при 1200 °С до Al_2O_3. Щелочные металлы ускоряют осаждение и не адсорбируются осадком. Осадок купфероната не имеет строго определенного состава и поэтому не может быть весовой формой. Фактор пересчета Al_2O_3 на 2Al — 0,5292.

Осаждение гидрофосфатом аммония

Ход анализа. К солянокислому раствору Al^{3+} добавляют по каплям 2 н. раствор NH_4OH до нейтральной реакции по лакмусу или до появления первой мути. Добавляют 3 мл 10%-ного раствора HCl для растворения мути. Разбавляют раствор до ~400 мл, добавляют 12 мл ледяной уксусной кислоты и 5 г сухого гидрофосфата аммония $(NH_4)_2HPO_4$. Смесь кипятят 15 мин и фильтруют с фильтробумажной массой через фильтр «белая лента». Промывают горячим 5%-ным раствором нитрата аммония или горячей водой. Осадок сушат, озоляют и прокаливают 30 мин при 1100 °С, заканчивают прокаливание при 1200 °С до постоянной массы. Взвешивают $AlPO_4$. Фактор пересчета $AlPO_4$ на Al — 0,2212.

Определение алюминия в магниевых сплавах

Осаждение бензоатом аммония

Ход анализа. Помещают 0,25 г сплава в стакан вместимостью 300 мл, добавляют 20 мл воды и небольшими порциями 20 мл разбавленной HCl (1 : 1). По окончании бурной реакции и полного растворения спла-

ва прибавляют 8—10 капель концентрированной HNO_3 и кипятят до удаления оксидов азота. Если раствор мутный, его фильтруют через фильтр белая лента в стакан вместимостью 300 мл. Фильтр промывают 6—8 раз горячим 2 %-ным раствором HCl.

Холодный раствор объемом ~120 мл нейтрализуют добавлением аммиака (1 : 1) до появления слабой неисчезающей мути. К раствору добавляют 1 мл ледяной уксусной кислоты и 25 мл 25 %-ного раствора хлорида аммония. Затем медленно при перемешивании добавляют 30 мл 10 %-ного раствора бензоата аммония. Раствор с выпавшим осадком кипятят ~5 мин при перемешивании и фильтруют через фильтр белая лента. Стенки стакана и осадок промывают на фильтре 10 раз промывной жидкостью (100 мл 10 %-ного раствора бензоата аммония смешивают с 80 мл воды, добавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют до 1 л водой).

Фильтр с осадком в платиновом тигле с крышкой осторожно просушивают, затем озоляют до полного сгорания фильтра и прокаливают при 1000 °C до Al_2O_3.

В результат определения вводится поправка на железо. Содержание алюминия (%) вычисляют по формуле

$$Al = \frac{A \cdot 100}{m - (Fe \cdot 1{,}430)} \cdot 0{,}5292 ,$$

где A — масса прокаленного осадка Al_2O_3, г; m — навеска, г; 1,430 — коэффициент пересчета железа на оксид железа (III); 0,5292 — фактор пересчета Al_2O_3 на 2Al.

Определение алюминия в феррохроме (от 0,5 до 1,5 %)

Осаждение бензоатом аммония

Ход анализа. Берут 1,000 г феррохрома в стакан вместимостью 400 мл и растворяют при нагреве в 40 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 1). После растворения добавляют по каплям 1—3 мл концентрированной HNO_3 до прекращения вспенивания. Прибавляют к раствору 50 мл хлорной кислоты $HClO_4$ (57 %-ной), накрывают стакан часовым стеклом и нагревают до появления обильных паров хлорной кислоты и окрашивания раствора солями Cr (VI). Раствор с солями охлаждают, смывают осадок со стенок стакана водой и снова выпаривают до паров $HClO_4$. Прибавляют по каплям концентрированную HCl для отгона хрома в виде красно-бурых паров хлористого хромила CrO_2Cl_2.

Выпаривание до паров $HClO_4$ для окисления хрома до хромата и отгонки хлористого хромила повторяют 2—3 раза до полного прекращения выделения паров хлористого хромила.

После охлаждения добавляют 50 мл горячей воды и отфильтровывают нерастворимый остаток (SiO_2) на фильтр белая лента с фильтробумажной массой. Осадок промывают 2—3 раза горячей разбавленной HCl (1 : 20) и 3 раза горячей водой. Фильтрат сохраняют. Фильтр с осадком в платиновом тигле сушат, затем озоляют при 500 °C. Остаток в тигле смачивают 2—3 каплями воды, добавляют 2—3 капли разбавленной H_2SO_4 (1 : 1) и 3—5 мл концентрированной фтористоводородной кислоты. Содержимое тигля осторожно выпаривают до удаления паров серной кислоты. К сухому остатку в тигле добавляют 0,5—1,0 г безводного карбоната натрия и сплавляют при 1000 °C в течение 15 мин. После охлаждения плав выщелачивают в 10—20 мл горячей воды и присоединяют к основному раствору.

После охлаждения раствор разбавляют до ~300 мл водой, прибавляют 5 г сухого хлорида аммония, 1 мл тиогликолевой кислоты (для маскировки остатков хрома), 40 мл раствора ацетата аммония (100 г/л) и 20 мл 10 %-ного раствора бензоата аммония. После прибавления каждого реактива раствор перемешивают. Затем раствор нагревают до 80 °С, если при этом выделяется осадок, его растворяют добавлением по каплям разбавленной HCl (1 : 1). Нейтрализуют раствор аммиаком (1 : 1) по универсальной индикаторной бумажке до pH 3,5—4,0, кипятят 2—3 мин и оставляют на 30 мин в теплом месте. Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают 8—10 раз горячей промывной жидкостью (состав см. выше). Если осадок бензоата алюминия оказался не белым, то его переосаждают. Для этого его растворяют на фильтре в теплой разбавленной HCl (1 : 1), промывают фильтр 8—10 раз горячей водой и осаждают Al^{3+} бензоатом аммония, как и в первый раз.

Осадок с фильтром помещают во взвешенный платиновый тигель, озоляют и прокаливают при 1100—1200 °С в течение 30—40 мин. После охлаждения в эксикаторе взвешивают Al_2O_3. Фактор пересчета Al_2O_3 на 2Al — 0,5292.

БАРИЙ

Определение Ba^{2+} в растворе

Осаждение сульфатом

Ход анализа. Нагревают 50 мл раствора пробы до кипения. Одновременно нагревают в большом стакане 200 мл воды, содержащей полуторный расчетный избыток H_2SO_4. Большего избытка H_2SO_4 следует избегать. Раствор пробы медленно вливают в раствор H_2SO_4, не прекращая нагревания, при непрерывном перемешивании. После смывания осадка со стенок стакана, раствор с осадком кипятят еще несколько минут при перемешивании стеклянной палочкой. При этом образуется крупнокристаллический осадок, пригодный к немедленному фильтрованию. Для того, чтобы убедиться в полноте осаждения, к отстоявшемуся прозрачному раствору над осадком добавляют каплю 0,2 н. раствора H_2SO_4; в месте введения капли не должно появиться мути. Раствор декантируют через фильтр синяя лента, осадок переносят на фильтр, промывают горячей водой до удаления сульфат-иона. Осадок с фильтром помещают в фарфоровый тигель, сушат, озоляют и прокаливают при 700—800 °С до постоянной массы. После охлаждения в эксикаторе взвешивают $BaSO_4$. Фактор пересчета $BaSO_4$ на Ba — 0,5885.

Свободные кислоты HCl и HNO_3 повышают растворимость осадка $BaSO_4$, нитраты и хлориды соосаждаются, щелочные металлы также. Эта методика дает наиболее точные результаты, мешают железо, стронций и кальций.

Осаждение дихроматом калия

Ход анализа. К 200 мл разбавленного раствора Ba^{2+} прибавляют 5 мл концентрированной HCl. После нагревания до ~80 °С добавляют 10 мл 40 %-ного раствора ацетата аммония. Для осаждения Ba^{2+} добавляют 25 мл 10 %-ного раствора $K_2Cr_2O_7$ (можно осаждать раствором $(NH_4)_2Cr_2O_7$, но $Na_2Cr_2O_7$ применять нельзя!). Растворяют в полученной смеси 10 г мочевины (карбамида). Нагревают до кипения, если образовался осадок, закрывают стакан стеклом и кипятят 1 ч. Осадок имеет свойство подниматься вверх по стенкам стакана, поэтому его

время от времени смывают со стенок в раствор После охлаждения раствор фильтруют и промывают осадок на фильтре синяя лента 0,5 %-ным раствором $K_2Cr_2O_7$, затем промывают 0,5 %-ным раствором ацетата аммония до удаления бихромат-иона и наконец малой порцией теплой воды Фильтр с осадком сушат 1 ч при 120 °С, озоляют и прокаливают при 500—600 °С Взвешивают $BaCrO_4$ Фактор пересчета $BaCrO_4$ на Ba — 0,5421

Для разложения фторида бария навеску пробы помещают в платиновый тигель, смачивают 10 мл воды, добавляют 10 мл концентрированной HCl и 6 мл концентрированной $HClO_4$ Смесь выпаривают до появления густых белых паров

После охлаждения остаток растворяют в воде и ведут анализ, как описано выше

Навеску сульфата бария для анализа сплавляют с 10 г карбоната натрия Na_2CO_3 Охлажденный плав выщелачивают в 200 мл воды в течение 45 мин при 95 °С, фильтруют и промывают горячим 0,2 %-ным раствором карбоната натрия Фильтрат выбрасывают Остаток ($BaCO_3$) растворяют в разбавленной HCl (1 : 1), кипятят (для удаления CO_2), нейтрализуют аммиаком (1 : 1) по лакмусу, далее ведут анализ, как описано выше

Соли бария органических кислот выпаривают с 6 мл концентрированной $HClO_4$ и 25 мл концентрированной HNO_3 Охлажденный остаток растворяют в воде и нейтрализуют аммиаком (1 : 1) по лакмусу и осаждают Ba^{2+} по описанному выше

Методику применяют для отделения Ba от Ca и Sr

Определение бария в магниевых сплавах

Осаждение сульфатом

Ход анализа Растворяют 1—2 г сплава в 40 мл разбавленной (1 : 5) H_2SO_4, прибавив предварительно 10 мл воды Раствор нагревают до полного растворения сплава, добавляют 50 мл воды и снова нагревают до кипения, снимают с плитки и оставляют стоять на 4—5 ч Раствор декантируют через двойной фильтр синяя лента Осадок промывают в стакане 2—3 раза теплым 0,5 %-ным (по объему) раствором H_2SO_4, переводят на фильтр и еще промывают 12—15 раз тем же раствором до полного удаления Mg^{2+} Осадок сушат, озоляют и прокаливают при 950 °С в течение 1—2 ч Взвешивают $BaSO_4$, фактор пересчета $BaSO_4$ на Ba — 0,5885 Определяют 0,1—1,0 % Ba

БЕРИЛЛИЙ

Определение Be^{2+} в растворе

Осаждение аммиаком

Ход анализа К слабокислому горячему раствору добавляют аммиак (1 : 1) до слабощелочной реакции Осадок $Be(OH)_2$ отфильтровывают через фильтр красная лента и хорошо промывают водой Фильтр в платиновом тигле сушат, озоляют и 30 мин прокаливают при 800 °С Полученный BeO гигроскопичен и после охлаждения в эксикаторе должен взвешиваться в тигле, закрытом крышкой

Уравнение реакции осаждения

$$Na_2BeO_2 + 2NH_4OH + 4HCl = Be(OH)_2 + 2NaCl + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

Фактор пересчета BeO на Be — 0,3605

Определение бериллия в бинарном сплаве алюминий — бериллий

Осаждение аммиаком

Ход анализа Растворяют 0,25 г сплава в 25—30 мл разбавленной HCl (1 1) После полного растворения добавляют 2—3 капли пероксида водорода (30 %-ного H_2O_2) и выпаривают раствор почти досуха Колбу с раствором охлаждают в воде со льдом и вливают в нее 50 мл концентрированной HCl, тоже охлажденной льдом Выпавшему осадку $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ дают отстояться не вынимая колбу из ванны со льдом Холодный раствор быстро фильтруют через тампон из стеклянной ваты Сначала декантируют раствор осадок в колбе промывают 5—6 раз небольшими порциями охлажденной концентрированной HCl, собирая кислоту в фильтрат

Промывание ведут до полного обесцвечивания осадка и стекающей промывной кислоты, промывают фильтр с осадком еще 2—3 раза и выбрасывают

Фильтрат выпаривают до 50—60 мл нейтрализуют аммиаком (1 1) до появления мути которую растворяют добавлением нескольких капель разбавленной HCl (1 1) Добавляют к раствору 30—40 мл 5 %-ного раствора *о*-оксихинолина, 7 г сухого ацетата аммония, нагревают до 60—70 °С и выдерживают при этой температуре 15—20 мин, изредка перемешивая Если раствора *о*-оксихинолина было добавлено достаточно, то раствор над осадком окрасится в золотисто-желтый цвет Осадок оксинатов алюминия и железа отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают водой до обесцвечивания промывных вод и выбрасывают

Фильтрат с промывными водами содержащий бериллий, выпаривают до 15—16 мл, прибавляют 20 мл концентрированной HNO_3 и снова выпаривают Операцию выпаривания с HNO_3 повторяют 2—3 раза до полного обесцвечивания раствора Затем к раствору прибавляют 100 мл воды, 2—3 капли 0,2 %-ного раствора метилового красного и по каплям аммиак (1 1) до желтого окрашивания Кипятят 1—2 мин осадок $Be(OH)_2$ отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают 5—6 раз горячей водой Фильтр с осадком сушат озоляют и прокаливают при 1000 °С до постоянной массы Взвешивают BeO Фактор пересчета BeO на Be — 0,3603

Определение бериллия в рудах (0,1—3 %)

Осаждение 2,2-диметилгександионом-3,5

Ход анализа Сплавляют 0,25—1,0 г руды в платиновой чашке с 2—5 г гидрофторида калия KHF_2 в муфельной печи при 800—900 °С К плаву добавляют 15 мл разбавленной H_2SO_4 (1 1) и выпаривают раствор до прекращения выделения паров серной кислоты

Содержимое чашки переводят в стакан вместимостью 400 мл, добавляют 10 мл разбавленной HCl (1 1), воды до ~100 мл и нагревают до полного растворения солей Если раствор оказался мутным, его фильтруют через фильтр белая лента После охлаждения к раствору добавляют 35—40 мл 5 %-ного раствора ЭДТА (для маскировки мешающих элементов), нейтрализуют раствором аммиака (1 1) до pH 7—8 по универсальной индикаторной бумажке и прибавляют раствор 2,2-диметилгександиона-3,5 (20—30 мл на 1 мг бериллия) Перемешивают раствор струйкой воды из промывалки (15—20 мл)

При добавлении раствора реактива анализируемый раствор мутнеет, через 2—3 ч осадок формируется в крупные рыхлые хлопья на дне стакана, раствор над ним становится совершенно прозрачным. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают несколько раз холодной водой, сушат при 45—55 °С до постоянной массы. Взвешивают $[CH_3COCHCOC(CH_3)_3]_2Be$. Фактор пересчета на Be — 0,03096.

В присутствии ЭДТА определению 1—2 мг Be не мешают Al^{3+}, Fe^{3+}, Ca^{+2}, РЗЭ, U (VI), Ti^{4+}, не мешают также SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3^-, F^-, CH_3COO^- и PO_4^{3-}. Мешает Sn^{2+}.

Реактив: 2,2-диметилгександион-3,5, насыщенный раствор.

Готовят за 2—3 дня до применения, чтобы в нем установилось кетоенольное равновесие.

Определение бериллия в сплавах

Осаждение гексамминкобальтхлоридом

Ход анализа. Навеску сплава, содержащую ~2 мг Be, растворяют при слабом нагревании в 10 мл разбавленной HCl (1 : 1), добавляют 3—5 капель концентрированной HNO_3 и выпаривают раствор досуха. Остаток обрабатывают HCl (1 : 1) и выпаривают досуха. Эту операцию обезвоживания кремниевой кислоты повторяют еще раз.

Остаток растворяют в разбавленной HCl (1 : 1), разбавляют водой до 10—20 мл, осадок кремниевой кислоты отфильтровывают через фильтр «белая лента», промывают и выбрасывают. Фильтрат выпаривают почти досуха, прибавляют к остатку 1 г сухого хлорида аммония, 10—15 мл насыщенного раствора ЭДТА, 5 мл 10 %-ного раствора винной кислоты и нагревают. К прозрачному раствору добавляют по каплям насыщенный раствор карбоната аммония до полного растворения выпавшего вначале осадка.

К раствору добавляют при перемешивании 1—2 мл насыщенного раствора гексамминкобальхлорида и 2—5 капель этанола. Через 2—3 мин стакан покачивают, не смешивая слои жидкости, добавляют избыток раствора реактива до появления оранжевой окраски на границе раздела фаз, перемешивают и разбавляют водой до 2—3 %-ной концентрации по сумме солей.

Раствор с осадком оставляют на 1,5—2 ч, затем отфильтровывают осадок на фильтрующий тигель № 3 или 4, доведенный до постоянной массы в вакуум-эксикаторе. Осадок переносят в тигель с 0,2 %-ным раствором гексамминкобальтхлорида. Стенки стакана и тигель споласкивают 2—3 раза промывной жидкостью порциями по 3—4 мл, затем 3 раза по 3 мл 96 %-ного этанола и 2—3 раза диэтиловым эфиром.

Тигель с осадком помещают в вакуум-эксикатор и включают водоструйный насос на 25—30 мин, осторожно впускают через кран воздух в эксикатор. Взвешивают тигель с осадком $[Co(NH_3)_6][Be_2(CO_3)_2(OH)_3(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$.

Фактор пересчета на бериллий — 0,04100, на оксид бериллия — 0,1138.

Реактивы

Гексамминкобальтхлорид $[Co(NH_3)_6]Cl_3$.

В минимальном количестве воды растворяют 11 г хлорида кобальта $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, прибавляют 23 мл 25 %-ного аммиака, 7,4 г хлорида аммония и 1 г хорошо растертого активного угля. Смесь охлаждают на

льду, прибавляют небольшими порциями 4 мл 30 %-ного пероксида водорода, дают остыть до комнатной температуры, затем нагревают 5 мин на водяной бане. Добавляют к смеси HCl (1 : 1) до кислой реакции, охлаждают, выделившийся осадок отфильтровывают и растворяют на фильтре в горячей воде. Раствор нагревают до 80 °С, прибавляют к нему концентрированную HCl до сильнокислой реакции, охлаждают раствор, осадок $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ отфильтровывают, промывают и высушивают на воздухе. Готовят насыщенный раствор $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и, разбавляя его, получают 0,2 %-ный раствор.

Раствор для промывания. 60 %-ный этанол, на 100 мл которого прибавлен 1 мл 2 %-ного раствора гексамминкобальтхлорида.

БОР

Определение бора в растворе

Определение в виде бората кальция $Ca(BO_2)_2$

Ход анализа. Раствор объемом 30—50 мл, содержащий ~300 мг B_2O_3, нейтрализуют по метиловому красному до слабо-красного окрашивания, затем добавляют еще несколько капель ледяной уксусной кислоты.

Раствор бората переводят в дистилляционную колбу *2* (рис. 17), в колбу *1* на 1/3 вместимости наливают абсолютированный метанол CH_3OH.

В большом платиновом тигле прокаливают и взвешивают ~1 г чистого оксида кальция. В колбу-приемник *4* пересыпают часть навески оксида кальция и смачивают 10 мл воды. Тигель с прокаленным остатком CaO оставляют для дальнейшего использования.

Дистилляцию начинают с выпаривания раствора бората. Для этого колбу *2* нагревают до кипения, через колбу *1* с метанолом пропускают ток воздуха со скоростью 1—3 пузырька в 1 с. Выпаривание продолжают почти до полного отгона жидкости из дистилляционной колбы. Затем влажный остаток в колбе нагревают на воздушной бане до 140 °С и выдерживают при этой температуре 30 мин. В это время колбу *1* с метанолом нагревают на водяной бане до кипения. Температура кипения метанола 64,5 °С. Через 30—50 мин вся борная кислота будет отогнана, в колбе останется слабо уксуснокислый остаток.

По окончании дистилляции колбу-приемник *4* с известковым молоком хорошо перемешивают и малыми порциями переводят в платиновый тигель с остатком CaO. Тигель со смесью нагревают

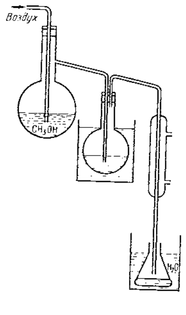


Рис. 17. Аппарат для дистилляции борного метилового эфира

на кипящей водяной бане. Остаток CaO в колбе растворяют в малом количестве CH_3COOH и переводят в тигель, колбу смывают уксусной кислотой в тигель. После выпаривания досуха тигель прокаливают при 900 °С в течение 30 мин. Охлажденный тигель с остатком взвешивают под крышкой. Остаток CaO в тигле содержит прирост массы вследствие образования $Ca(BO_2)_2$.

Уравнение реакции этерификации (для отгона бора)

$$H_3BO_3 + 3CH_3OH = B(OCH_3)_3 + 3H_2O,$$

реакция омыления протекает в обратном направлении.

Реакция образования бората кальция

$$2H_3BO_3 + CaO = Ca(BO_2)_2 + 3H_2O$$

Фактор пересчета метабората кальция $Ca(BO_2)_2$ на борат-ион BO_3^{3+} равен 1,689.

Содержащие бор силикаты предварительно сплавляют с карбонатом натрия Na_2CO_3. Реакцию образования и отгона борнометилового эфира $B(OCH_3)_3$ проводят из слабокислого раствора.

Определение можно закончить титриметрически. Проводят дистилляцию $B(OCH_3)_3$, как описано выше, из 10—20 мл раствора, содержащего 5—200 мг B_2O_3, с 3 мл концентрированной H_2SO_4. В колбу-приемник помещают 10 мл 1 н. раствора NaOH. После окончания дистилляции содержимое колбы-приемника переводят в серебряный тигель и колбу смывают 10 мл 1 н. раствора NaOH. Выпаривают раствор на водяной бане почти досуха. Добавляют к остатку немного сухого KOH и несколько крупинок Na_2O_2, затем нагревают, при этом органические вещества окисляются до CO_2, а сульфит до SO_4^{2-}.

К щелочному плаву добавляют 10 мл воды, нейтрализуют 2 н. раствором HCl по метиловому красному до явно кислой реакции и переводят в колбу для титрования. Кипятят раствор для удаления CO_2 и нейтрализуют после охлаждения 0,1 н. раствором NaOH (свободным от карбоната) до желтого окрашивания имеющегося метилового красного. Добавляют на каждые 10 мл жидкости по 1 г сухого маннита и по 1 капле 1 %-ного раствора фенолфталеина (в этаноле 70 : 30). Титруют 0,1 н. раствором NaOH до перехода окраски из желтой в розовую. Окраска должна оставаться при дальнейшем добавлении маннита.

1 мл 0,1 н. раствора NaOH соответствует 6,184 мг H_3BO_3 или 3,482 мг B_2O_3.

БРОМ

Определение бромида в растворе

Осаждение нитратом серебра

Ход анализа. К 150 мл раствора бромида добавляют несколько капель концентрированной HNO_3 до слабокислой реакции. Добавляют избыток 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$ и нагревают до кипения при перемешивании. Когда осадок сформируется, проверяют полноту осаждения, горячий раствор декантируют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, переводят осадок на фильтр и промывают горячей водой с несколькими каплями HNO_3. Тигель с осадком сушат при 120—130 °С в течение 30 мин. После охлаждения взвешивают AgBr.

Уравнение реакции

$$NaBr + AgNO_3 = AgBr + NaNO_3$$

Фактор пересчета $AgBr$ на Br — 0,4255 Все операции проводят при затенении Мешают Cl^-, I^-, CN^-, SCN^-

ВАНАДИЙ

Определение ванадата в растворе

Осаждение нитратом ртути (I)

Ход анализа Щелочной раствор ванадата нейтрализуют 2 н раствором HNO_3 Затем раствор нагревают и добавляют избыток 0,1 н раствора нитрата ртути (I) $Hg_2(NO_3)_2$ Образовавшийся осадок Hg_3VO_4 отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают 0,01 н раствором нитрата ртути (I) Осадок с фильтром сушат во взвешенном тигле, озоляют и прокаливают при 650 °С Взвешивают V_2O_5

Уравнение реакции осаждения

$$2Na_3VO_4 + 3Hg_2(NO_3)_2 = 2Hg_3VO_4 + 6NaNO_3,$$

реакции прокаливания

$$2Hg_3VO_4 = V_2O_5 + 3Hg_2O$$

Фактор пересчета V_2O_5 на ванадий — 0,5602, на ванадат VO_4^{3-} — 1 2639

Осаждение нитратом серебра

Ход анализа Щелочной раствор ванадата нейтрализуют 2 н раствором HNO_3, нагревают и добавляют избыток 0,1 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$, перемешивают и после охлаждения фильтруют через стеклянный фильтр № 3, промывают холодной водой Осадок Ag_3VO_4 сушат при 110 °С и взвешивают

Уравнение реакции

$$Na_3VO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3VO_4 + 3NaNO_3$$

Фактор пересчета ванадата серебра Ag_3VO_4 на ванадий — 0,1162; на ванадат VO_4^{3-} — 0,2621

Осаждение купфероном

Ход анализа К раствору ванадата объемом ~200 мл, содержащему 15 % H_2SO_4, на холоду добавляют 6 %-ный раствор купферона Фильтруют осадок через фильтр красная лента и промывают 15 %-ным раствором H_2SO_4 Осадок сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают при 650 °С до оксида ванадия V_2O_5 Фактор пересчета V_2O_5 на ванадий — 0,5602, на ванадат VO_4^{3-} — 1,2639 Мешают Fe, Ti и Zr

Осаждение о оксихинолином

Ход анализа К нейтральному раствору ~100 мг ванадата в 200 мл добавляют 5 г сухого ацетата аммония $CH_3COO(NH_4)$ и при перемешивании 4 %-ный раствор *о* оксихинолина в ацетоне до появления желтого окрашивания раствора над осадком Смесь нагревают до кипения и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают горячей водой Осадок сушат при 130—140 °С 30—40 мин и взвешивают оксинат состава $(C_9H_6ON)_4V_2O_3$ Фактор пересчета на ванадий — 0,1403 на ванадат VO_4^{3-} — 0 3164

Осадок можно прокалить до V_2O_5 Для этого оксинат отфильтро

вывают через фильтр красная лента промытый мокрый осадок в фарфоровом тигле засыпают 1—3 г безводной щавелевой кислоты и медленно поднимают температуру сначала до высушивания осадка затем до 650 °С для прокаливания до оксида ванадия (V) Взвешивают V_2O_5 Фактор пересчета V_2O_5 на ванадий — 0,5602, на ванадат VO_4^{3-} — 1,2639

Определение ванадия в феррованадии

Осаждение диантипирилфенилметаном

Ход анализа Растворяют 0,4 г феррованадия в 20 мл разбавленной HNO_3 (1 1) Осаждают Fe(III) 10 %-ным раствором NaOH, осадок отфильтровывают через фильтр красная лента и промывают горячей водой Фильтрат с промывными водами доводят в мерной колбе на 200 мл до метки Отбирают 10,0—20,0 мл раствора, разбавляют водой до ~100 мл, прибавляют 25 мл 96 %-ного этанола и 15 капель 1 н раствора HNO_3 Осаждают ванадий 2 %-ным этанольным раствором диантипирилфенилметана (4—5 мл на каждые 10 мг ванадия) Через 30 мин осадок отфильтровывают через фильтр красная лента промывают водой с 2—3 каплями 1 н HNO_3 на 100 мл Осадок сушат озоляют и прокаливают в фарфоровом тигле при 650—700 °С в течение 30 мин Взвешивают V_2O_5 Фактор пересчета V_2O_5 на 2V — 0,5602 Мешают Cr (VI) и BiI_4^-

ВИСМУТ

Определение Bi^{3+} в растворе

Осаждение иодидом калия

Ход анализа К слабощелочному раствору нитрата висмута Bi^{3+} добавляют сухой иодид калия KI до образования черного осадка BiI_3, затем до растворения его с образованием $KBiI_4$ желтого цвета Иодид калия добавляют до полного растворения осадка BiI_3 Если исходный раствор был слишком кислым то добавляют по каплям аммиак (1 1) до появления первой мути которую устраняют каплей HNO_3 (1 1)

Раствор $KBiI_4$ подвергают гидролизу Для этого добавляют к нему 80 мл воды и нагревают на водяной бане При этом из $KBiI_4$ возникает осадок BiOI Раствор разбавляют до 500—600 мл и кипятят до полного исчезновения окрашивания раствора над осадком Добавляют 2—3 капли раствора метилового красного и из пипетки по каплям 2,5 %-ный раствор ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ до нейтральной реакции (pH перехода 4,2—6,2)

Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 промывают теплой водой и сушат при 105—110 °С Взвешивают BiOI

Уравнение реакции комплексования

$$Bi(NO_3)_3 + 4KI = KBiI_4 + 3KNO_3,$$

реакции гидролиза

$$KBiI_4 + H_2O = \downarrow BiOI + KI + 2HI$$

Фактор пересчета BiOI на висмут — 0,5939

Этой методикой можно отделить Bi от Pb, если его содержание не превышает 5 % от содержаний висмута, при большем содержании Pb проводят переосаждение осадка BiOI.

Осаждение фосфатом

Ход анализа. Разбавляют 20 мл сильно азотнокислого раствора Bi^{3+} водой до 300 мл. Если при этом, или последующем нагревании появляется осадок, то его растворяют добавлением по каплям разбавленной HNO_3 (1:1). Раствор нагревают до кипения и при сильном перемешивании добавляют 2 мл 10 %-ного раствора H_3PO_4 и 3 капли раствора метилового красного. Затем добавляют малыми порциями раствор 2,5 г гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 и 1 г NaOH в 50 мл воды — до перехода окраски индикатора в желтую. Смесь кипятят несколько минут и проверяют полноту осаждения в отстоявшемся прозрачном растворе над осадком. Через 1 ч фильтруют через фильтрующий тигель № 3, промывают осадок 1 %-ным раствором HNO_3. Длительного промывания следует избегать. Осадок $BiPO_4$ сушат сначала при 120 °C, затем 10 мин прокаливают на полном пламени бунзеновской горелки (600 °C).

Уравнение реакции

$$Bi(NO_3)_3 + Na_2HPO_4 = BiPO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3$$

Фактор пересчета $BiPO_4$ на Bi — 0,6878.

Осаждением в кислой среде можно провести отделение Bi от Cu и Cd, так как их фосфаты растворимы в кислотах. В отсутствие галогенидов отделяют Bi от Ag и Hg.

Осаждение тиомочевиной

Ход анализа. К 25 мл раствора пробы, содержащей 50—300 мг Bi^{3+}, добавляют 15 мл 10 %-ного раствора тиомочевины $CS(NH_2)_2$. Образуется желтый растворимый комплекс с Bi^{3+}.

Нагревают смесь на водяной бане до образования темно-коричневого осадка сульфида висмута Bi_2S_3. Реакцию считают законченной, когда раствор над осадком станет бесцветным, на что требуется ~2 ч.

Осадок сульфида отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3. Промывают осадок горячей водой, затем этанолом и сушат при 105 °C до постоянной массы. Температуру сушки нельзя превышать во избежание окисления сульфида. Следует избегать присутствия хлорида в растворе.

Взвешивают Bi_2S_3. Фактор пересчета Bi_2S_3 на Bi — 0,8130.

Тиомочевина осаждает элементы сероводородной группы по общей схеме

$$NH_2-\underset{|}{\overset{S-H}{C}}=NH + Me^{2+} \rightarrow NH_2-\underset{|}{\overset{SMe^{+}}{C}}=NH + H^{+},$$

далее при нагревании

$$NH_2-\overset{SMe^{+}}{C}=NH \rightarrow MeS + NH_2CN + H^{+},$$

образующийся при этом цианамид дальнейшему ходу анализа не мешает.

Осаждение пирогаллолом

Ход анализа К кислому раствору пробы добавляют 10 %-ный раствор пирогаллола $C_6H_3(OH)_3$ в небольшом избытке Нагревают раствор до кипения и прекращают нагревание К горячему раствору добавляют по каплям аммиак (1 1) до появления первой мути, после этого добавляют еще 5 мл аммиака чтобы pH раствора был не ниже 3 Появляется желтый кристаллический осадок пирогаллата висмута $Bi(C_6H_3O_3)$, который после краткого кипячения фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 промывают осадок 0,01 н раствором HNO_3, а затем водой Осадок высушивают при 100—110 °C Взвешивают $Bi(C_6H_3O_3)$ Уравнение реакции

$$Bi(NO_3)_3 + C_6H_3(OH)_3 = Bi(C_6H_3O_3) + 3HNO_3$$

Фактор пересчета $Bi(C_6H_3O_3)$ на висмут — 0,6295 При осаждении пирогаллолом должна отсутствовать свободная HNO_3

Осаждение тионалидом

Ход анализа Раствор может содержать HNO_3, HCl или H_2SO_4 Нейтрализуют раствор аммиаком (1 1) или 2 н раствором NaOH до начала образования мути Добавляют 3—4 мл 2 н раствора HNO_3 и разбавляют водой до 100 мл

Добавляют четырехкратный избыток 1 %-ного раствора тионалида $C_{12}H_{11}ONS$ в этаноле или ледяной уксусной кислоте (раствор этот нестойчив, его готовят перед применением) Анализируемый раствор нагревают на водяной бане 30 мин изредка перемешивая За это время образуется лимонно желтый хлопьевидный осадок Если после отстаивания раствор над осадком $Bi(C_{12}H_{10}ONS)_3 \cdot H_2O$ оказался прозрачным, то горячий раствор фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 промывают водой, сушат при 100 °C

Фактор пересчета осадка $Bi(C_{12}H_{10}ONS)_3 \cdot H_2O$ на висмут — 0 2386

Если раствор содержит HCl или H_2SO_4 то его нейтрализуют аммиаком (1 1), как описано выше добавляют 10 мл 2 н раствора H_2SO_4 и разбавляют до 100 мл После добавления раствора тионалида сразу же добавляют 5 мл 2 н раствора NaOH и ставят на водяную баню, далее ведут анализ, как описано выше

При длительном нагревании на водяной бане может образоваться дитионамид В этом случае осадок отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают сушат в фарфоровом тигле при 100 °C, затем озоляют фильтр Добавляют к осадку 1—2 г сухой щавелевой кислоты и прокаливают осадок на слабом пламени горелки После этого 5 мин прокаливают на полном пламени горелки (600 °C) Взвешивают Bi_2O_3 Фактор пересчета Bi_2O_3 на Bi — 0,8970

Осаждение купфероном

Ход анализа К 1 н раствору минеральной кислоты содержащему ~100 мг Bi^{3+}, добавляют полуторный избыток 6 %-ного холодного раствора купферона (~6 мл на каждые 100 мг Bi^{3+}) Тяжелый, хлопьевидный светло желтый осадок после короткого отстаивания фильтруют через фильтр красная лента и промывают 0 1 %-ным раствором купферона Фильтр с осадком сушат, озоляют и прокаливают при 700 °C При этом висмут частично восстанавливается органическими веществами до металла Осадок после охлаждения смачивают несколькими каплями концентрированной HNO_3 выпаривают кислоту и затем снова прокаливают при 700 °C Взвешивают Bi_2O_3 Фактор пересчета Bi_2O_3 на вис-

мут — 0,8970 Этой методикой отделяют Bi от Ag, Hg, Pb, Cd, Sb, Cr, Mn, Ni и Co.

Осаждение оксихинолином

Ход анализа. К азотнокислому раствору $Bi(NO_3)_3$, содержащему ~100 мг Bi^{3+}, добавляют достаточное количество винной кислоты для маскировки мешающих элементов. Раствор нейтрализуют аммиаком (1 : 1) по фенолфталеину, при этом осадка не должно образоваться. Добавляют 5—10 мл 2 н. раствора CH_3COOH и 2 г сухого $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ (буфер). Нагревают раствор до 60—70 °С и добавляют избыток 4 %-ного этанольного (или в ацетоне) раствора *о*-оксихинолина. Нагревают до кипения, дают осадку отстояться и горячий раствор фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают осадок горячей водой. Осадок сушат при 100 °С до кристаллогидрата $(C_9H_6ON)_3Bi \cdot H_2O$ или сушат при 130 °С до безводного осадка $(C_9H_6ON)_3Bi$. Фактор пересчета $(C_9H_6ON)_3Bi \cdot H_2O$ на Bi — 0,3171, $(C_9H_6ON)_3Bi$ на Bi — 0,3258.

Осаждение меркаптобензтиазолом $C_7H_5S_2N$

Ход анализа. К кислому раствору пробы добавляют избыток насыщенного (~5 %-ного) раствора меркаптобензтиазола и аммиак (1 : 1) до явного отчетливого запаха. Нагревают до созревания осадка, он состоит из $(C_7H_5S_2N)_3Bi$ и содержит $Bi(OH)_3$. Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента и промывают 0,5 %-ным раствором реактива с 2,5 %-ным NH_4OH. Осадок переводят с фильтром в фарфоровый тигель, сушат при 110 °С, смачивают несколькими каплями разбавленной HNO_3 (1 : 1) и снова высушивают осадок до полного удаления HNO_3. Затем тигель с осадком прокаливают сначала на слабом, а затем на полном пламени горелки (600°С). Взвешивают Bi_2O_3. Фактор пересчета Bi_2O_3 на 2Bi — 0,8970.

Определение висмута в легкоплавких сплавах Розе и Вуда

Осаждение дифенатом аммония

Ход анализа. Растворяют 0,2—0,5 г сплава в 10—15 мл разбавленной HNO_3 (1 : 1) и полученный раствор дважды выпаривают с HNO_3 почти досуха. Выделившийся осадок диоксида олова отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают горячей HNO_3 (1 : 20) и выбрасывают.

Фильтрат с промывными водами разбавляют водой в мерной колбе до 200 мл. Отбирают аликвотную часть 20,0—25,0 мл, добавляют двойной избыток 0,3 %-ного водного раствора дифената аммония (4,0 мл на 10 мг Bi^{3+}) и сухого NH_4NO_3 (0,2 г на 10 мг Bi^{3+}). Содержимое стакана разбавляют водой до ~100 мл и нагревают до кипения, добавляют 1 н. раствор NH_4OH до помутнения и кипятят 10 мин. Добавляют 2—3 капли раствора метилового оранжевого и к кипящему раствору добавляют 1 н. раствор NH_4OH до появления желтого или оранжевого окрашивания. Раствор выдерживают на горячей плите 1 ч и охлаждают до 45 °С. Величина pH в растворе должна быть 3,6—4,0. Осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента, промывают 0,1 %-ным раствором дифеновой кислоты (pH 3,5), нагретым до 45 °С, до удаления нитрат-иона, а затем теплой водой. Осадок основного дифената висмута сушат, озоляют и прокаливают при 700—800 °С до постоянной массы. Взвешивают Bi_2O_3. Фактор пересчета Bi_2O_3 на висмут — 0,8970.

Раствор дифената аммония (Дифенил 2,2′ дикарбоновая кислота, аммонийная соль), 0,3 %-ный

Растворяют 0,3 г дважды перекристаллизованной дифеновой кислоты марки ч при добавлении по каплям 1 н раствора NH_4OH и разбавляют водой до 100 мл

Определение висмута в металлическом олове

Осаждение дифенатом аммония

Ход анализа Растворяют 5,0 г олова в 50 мл концентрированной HNO_3, добавляют 30 мл воды, кипятят раствор с осадком основных солей олова 15 мин Осадок отфильтровывают и промывают подкисленной HNO_3 горячей водой Фильтрат выпаривают до 20—25 мл и осаждают висмут четырехкратным избытком 0,3 %-ного раствора дифената аммония Раствор с осадком выдерживают на горячей плите 4 ч и далее ведут анализ, как в случае сплавов Вуда или Розе

ВОЛЬФРАМ

Определение вольфрамата в растворе

Осаждение в виде оксида

Ход анализа К 25 мл раствора пробы не содержащей избытка ионов щелочных металлов, добавляют 2—3 капли концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до паров серной кислоты Смачивают остаток несколькими каплями концентрированной HNO_3 и выпаривают досуха Выпаривание с HNO_3 повторяют Растворяют остаток в 1 %-ной H_2SO_4, разбавляют раствор водой до 100 мл и кипятят в течение 1—2 ч

Осадку $WO_3 \cdot xH_2O$ дают отстояться фильтруют на фильтр белая лента, промывают 1 %-ным раствором H_2SO_4 Осадок с фильтром сушат озоляют и прокаливают при 750 °С до WO_3

Если исходный раствор сильно щелочной, то его нейтрализуют концентрированной HCl добавляют еще 20 мл HCl и 1 г сухого $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ на каждые 10 мг W Смесь выпаривают досуха и слегка прокаливают Остаток растворяют в 50 мл концентрированной HCl и выпаривают до малого объема Разбавляют раствор горячей водой и кипятят Далее анализ ведут как описано выше для промывания осадка применяют 1—2 %-ную HCl Осадок можно отфильтровать через тигель Гуча затем его промывают сначала 1—2 %-ным раствором HCl, затем 96 %-ным этанолом Осадок с тиглем сушат при 100—110 °С до постоянной массы и взвешивают H_2WO_4 Уравнение реакции

$$Na_2WO_4 + 2HNO_3 = WO_3 + 2NaNO_3 + H_2O$$

Фактор пересчета WO_3 на вольфрам — 0,7930, на WO_4^{2-} — 1,0689 Нерастворимые вольфраматы переводят в раствор сплавлением с NaOH, затем выпаривают раствор с HNO_3 и ведут анализ как описано выше

Осаждение нитратом ртути (I)

Ход анализа Щелочной раствор вольфрамата нейтрализуют по метиловому оранжевому по каплям концентрированной HNO_3 и кипятят Для осаждения добавляют раствор нитрата ртути [20 г $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, 2 мл HNO_3 (1 : 1) и 10 мг HgO на 100 мл воды] Смесь еще раз кипя

тят, дают осадку отстояться и горячий раствор фильтруют через фильтр белая лента, промывают 5 %-ным раствором $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Фильтр с осадком сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают при 900 °С до WO_3. Прокаливание ведут под тягой для удаления паров ртути. Уравнение реакции осаждения

$$Na_2WO_4 + Hg_2(NO_3)_2 = Hg_2WO_4 + 2NaNO_3.$$

Реакции прокаливания

$$2Hg_2WO_4 = 2WO_3 + 4Hg + O_2$$

Фактор пересчета WO_3 на вольфрам — 0,7930, на WO_4^{2-} — 1,0689. Методика дает точные результаты. Если исходная проба содержит много щелочных металлов, то осадок на фильтре сушат с воронкой, затем один раз промывают 5 %-ным раствором HCl и переводят в тигель для дальнейшей работы.

Осаждение о-оксихинолином

Ход анализа. К раствору пробы добавляют избыток 4 %-ного раствора (в этаноле или в ацетоне). Если раствор был щелочным, то добавляют разбавленной CH_3COOH (1 : 1), если раствор был кислым, добавляют 1 н. раствор ацетата аммония. Осадок $(C_9H_6ON)_2WO_2$ отфильтровывают от горячего раствора на стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают горячей водой. Полноту осаждения определяют по желтому цвету фильтрата. Осадок сушат при 120 °С и взвешивают в виде оксината.

Осадок можно отфильтровать через фильтр красная лента, промыть горячей водой, подсушить, добавить 1—2 г щавелевой кислоты, медленно озолить и прокалить при 900 °С до WO_3. Фактор пересчета оксината $(C_9H_6ON)_2WO_2$ на вольфрам — 0,3647, на WO_4^{2-} — 0,4916. Фактор пересчета WO_3 на вольфрам — 0,7930, на WO_4^{2-} — 1,0689. Титриметрическое окончание определения невозможно.

Осаждение бензидинхлоридгидратом

Ход анализа. К нейтральному нагретому раствору вольфрамата добавляют раствор бензидинхлоридгидрата. После охлаждения осадок отфильтровывают на фильтр красная лента и промывают водой, содержащей бензидинхлоридгидрат. Осадок сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают при 800 °С до постоянной массы. Взвешивают WO_3. Фактор пересчета WO_3 на вольфрам — 0,7930.

Реактив бензидинхлоридгидрат. Растворяют 20 г бензидина ($NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$; $M = 184,24$) и 25 мл концентрированной HCl в воде и разбавляют водой до 1 л. Для осаждения 100 мг WO_3 применяют 6 мл этого раствора.

Определение вольфрама в ферровольфраме

Осаждение β-нафтохинолином

Ход анализа. Навеску ферровольфрама 0,25—0,50 г помещают в стакан вместимостью 500 мл и растворяют при нагревании в 30 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ и 5 мл 30 %-ного пероксида водорода. Раствор осторожно выпаривают до небольшого объема и после охлаждения добавляют по каплям 15 мл разбавленной

H_2SO_4 (1 1), содержимое стакана нагревают до выделения паров серной кислоты в течение 3 мин По охлаждении раствор разбавляют 400 мл холодной воды и нагревают до растворения солей Добавляют 30 мл 2 %-ного раствора β нафтохинолина и оставляют при комнатной температуре на 1—2 ч или на ночь

Осадок отфильтровывают на фильтр синяя лента, промывают 2 %-ным раствором HCl до отсутствия иона Fe^{3+} (проба с кристалликом $K_4[Fe(CN)_6]$) Промытый осадок на развернутом фильтре помещают в стакан, в котором производилось осаждение, и обрабатывают его 50 мл 10 %-ного раствора аммиака После растворения осадка фильтр измельчают стеклянной палочкой Смесь нагревают на водяной бане 20—30 мин и отфильтровывают бумажную массу через фильтр красная лента, промывают ее несколько раз 2,5 %-ным раствором аммиака

По охлаждении к фильтрату добавляют 2 %-ную HCl до pH 3—4 по универсальной индикаторной бумажке прибавляют 20 мл 2 %-ного раствора β нафтохинолина Образовавшийся осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента промывают два раза 2 %-ным раствором HCl, а затем два раза 2 %-ным раствором нитрата аммония Осадок с фильтром помещают в фарфоровый тигель, сушат, осторожно озоляют в муфельной печи при слабом нагревании (во избежание сублимации вольфрама), затем прокаливают при 600—650 °C Взвешивают WO_3 Фактор пересчета WO_3 на вольфрам — 0,7930

Метод применим для анализа чугунов, сталей, сплавов и руд Определению не мешают Ni Zn Mn Al, Ti Pb Be Zr V и Cr Большие количества железа отделяют переосаждением В присутствии молибдена осаждение вольфрама ведут в более кислой среде

Реактив

β Нафтохинолин $C_{13}H_9N$, 2 %-ный раствор $M = 179{,}22$ Растворяют 2 г реактива в 100 мл воды при добавлении нескольких капель концентрированной H_2SO_4

Определение вольфрама в сталях, жаропрочных сплавах, никелевых сплавах и феррониобии

Осаждение о оксихинолином

Ход анализа Навеску сплава содержащую 15—20 мг вольфрама, растворяют в стакане в 20—25 мл разбавленной HCl (1 1), окисляют добавкой по каплям концентрированной HNO_3, вводят 5 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до появления паров H_2SO_4 После охлаждения растворяют остаток в 1 %-ном горячем растворе NaOH (до ~100 мл) Нейтрализуют 10 %-ным раствором щавелевой кислоты и добавляют ее избыток 5 мл Нагревают до кипения, добавляют к горячему раствору 10—25 мл 10 %-ного раствора комплексона III для маскировки (комплексования) сопутствующих элементов Нейтрализуют раствор 1 %-ным раствором NaOH до pH 4 7—5,0 по универсальной индикаторной бумажке При появлении мути раствор нагревают до ее исчезновения После охлаждения раствор разбавляют до ~70 мл, добавляют 50 мл ацетона, 15 мл 3 %-ного раствора *о*-оксихинолина в ацетоне и выдерживают 3—4 ч на водяной бане при 55—60 °C (не выше[1]) до полного осаждения оксината вольфрама Осадок отфильтровывают на стеклянный фильтрующий тигель № 3 или 4, промывают холодной 2 н HCl, затем ~50 мл горячей воды Осадок с тиглем су

шат при 120 °C в течение 1 ч После охлаждения взвешивают оксинат вольфрама состава $(C_9H_6ON)_2WO_2$ Фактор пересчета на вольфрам — 0,3647

Определение проводят в присутствии Fe Cr Mn, Ni, Co, V (IV) Ванадий (V) восстанавливается до ванадия (IV) щавелевой кислотой при нагревании и прочно комплексуется комплексоном III Мешает титан

ГАЛЛИЙ

Определение Ga^{3+} в растворе

Осаждение аммиаком

Ход анализа К горячему раствору пробы добавляют 1 г сухого нитрата аммония NH_4NO_3 и аммиак (1 1) по каплям до запаха (до pH 5—6) Выпавший осадок $Ga(OH)_3$ отфильтровывают через фильтр красная лента и хорошо промывают водой Осадок в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 950 °C до Ga_2O_3 Необходимо избегать присутствия восстанавливающих веществ, не допускать прокаливания на газовой горелке, так как галлий легко образует летучий оксид галлия Ga_2O Промывная вода должна быть свободна от хлоридов, так как $GaCl_3$ также летуч Взвешивают Ga_2O_3 Осадок гигроскопичен Уравнение реакции осаждения

$$GaCl_3 + 3NH_4OH = Ga(OH)_3 + 3NH_4Cl,$$

реакции прокаливания

$$2Ga(OH)_3 = Ga_2O_3 + 3H_2O$$

Фактор пересчета Ga_2O_3 на 2Ga — 0,7439

Осаждение о оксихинолином

Ход анализа Минеральнокислый раствор пробы разбавляют до 100—200 мл и добавляют избыток 4 %-ного ацетатного раствора *о*-оксихинолина Нагревают до 70—80 °C и добавляют по каплям аммиак (1 1) до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумажке Небольшой избыток не мешает осаждению Оставляют на водяной бане на 1 ч Осадок отфильтровывают через фильтрующий тигель № 3 промывают сначала горячей водой, затем холодной Сушат при 130 °C до постоянной массы Взвешивают оксинат галлия $Ga(C_9H_6ON)_3$ Фактор пересчета оксината галлия на галлий равен 0 1389

Можно осадок растворить в 2 н HCl, добавить избыток 0 1 н раствора бромата калия $KBrO_3$, и после добавки иодида калия оттитровывают избыток бромата 0 1 н раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$

Если раствор щелочной то добавляют незначительный избыток 4 %-ного этанольного раствора *о*-оксихинолина и нагревают до 70 °C Добавляют смешанный индикатор тимоловый синий и бромтимоловый синий, раствор приобретает сине-зеленую окраску добавляют по каплям HCl (1 1) до появления желтого окрашивания Раствор с осадком оставляют на водяной бане на 1 ч и далее ведут анализ как описано выше

Растворы

о-Оксихинолин C_9H_7ON, ацетатный, 4 %-ный $M=145,16$ Растворяют 4 г реактива в ледяной уксусной кислоте (в возможно малом ко

личества и разбавляют водой до 100 мл. Раствор нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до начала образования мути. Раствор делают прозрачным добавкой по каплям CH_3COOH (1 : 1). Раствор неограниченно долго устойчив.

Этанольный 4%-ный раствор устойчив не более 10 сут.

Смешанный индикатор. Растворяют по 0,1 г тимолового синего и бромтимолового синего в 20 мл этанола и разбавляют до 100 мл водой.

Осаждение купфероном

Ход анализа. К нейтральному раствору сульфата галлия добавляют 2 н. раствор H_2SO_4 до 200—300 мл и холодный (20 °C) 6%-ный раствор купферона. На 100 мг галлия применяют 0,6 г купферона. Через некоторое время фильтруют через фильтр «красная лента» и к слабомутному фильтрату добавляют еще 1—2 мл раствора купферона. Этот раствор снова фильтруют через тот же фильтр. Если фильтрат не прозрачный, осаждение повторяют. Осадок промывают 2 н. раствором H_2SO_4 при сильном отсасывании. Хлорид-ион должен полностью отсутствовать, так как $GaCl_3$ летуч. Осадок в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 950 °C до Ga_2O_3. Осадок гигроскопичен! Фактор пересчета Ga_2O_3 на 2Ga — 0,7439.

Методика позволяет отделять Ga от In, Fe, Al и лантаноидов.

ГЕРМАНИЙ

Определение германия Ge^{4+} в растворе

Осаждение в виде трипирокатехингерманата

Ход анализа. К 15 мл раствора, содержащего 0,5—20 мг Ge^{4+}, прибавляют 5 мл 10%-ного раствора пирокатехина, 2 мл 5%-ного раствора сульфата натрия $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ для лучшей коагуляции осадка и 8 мл ацетатного буферного раствора с pH 4. К смеси при перемешивании прибавляют 25 мл раствора комплекса кадмия с *о*-фенантролином. Через 15—30 мин осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 или 4, промывают 2 раза порциями по 5 мл воды, 1 раз 3 мл 96%-ного этанола. Сушат при 100—110 °C до постоянной массы и взвешивают трипирокатехингерманиевую кислоту $[CdPhen_2][Ge(O_2C_6H_4)_3]$. Фактор пересчета на Ge — 0,08347. Метод применяют после отделения германия дистилляцией или экстракцией.

Реактивы

Комплекс кадмия с о-фенантролином, 0,01 М. Растворяют отдельно 0,21 г безводного сульфата кадмия $CdSO_4$ в 50 мл воды и 0,364 г *о*-фенантролина в 50 мл воды, полученные растворы смешивают перед применением.

Буферный раствор с pH 4. Смешивают равные объемы 1 н. раствора ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и 1 н. раствора уксусной кислоты CH_3COOH.

ЖЕЛЕЗО

Определение железа Fe^{3+} в растворе

Осаждение аммиаком

Ход анализа. Методику осаждения см. в разделе «Стандартизация раствора Fe^{3+} гравиметрическим методом». Прокаливание не следует ве

сти при температуре выше 700 °С так как при этом может образоваться Fe_3O_4 Прокаливание можно вести на бунзеновской горелке

Присутствие солей щелочных и щелочноземельных металлов не мешает, если осаждение проводить в присутствии достаточного количества аммонийных солей Для отделения от Mg^{2+} проводят переосаждение Мешают анионы образующие осадки (PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, SiO_3^{2-}) и растворимые комплексы (F^-, $P_2O_7^{4-}$, $C_4H_4O_6^{2-}$)

Осаждение гидроксида $Fe(OH)_3$ возможно также уротропином, гидратом гидразина или ацетатом аммония pH полного осаждения равен 2 3—4 1

Фактор пересчета Fe_2O_3 на 2Fe — 0,6994

Осаждение о оксихинолином

Ход анализа Осаждение при нагревании проводят в растворе, содержащем 20 % уксусной кислоты на холоду содержание CH_3COOH должно быть не ниже 15 % Тартрат в растворе не допускается

Осаждают избытком 4 %ного ацетатного или этанольного (можно в ацетоне) раствора *о*оксихинолина Осадок оксината $(C_9H_6ON)_3Fe$ отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают горячей водой и сушат при 120 °С до постоянной массы Можно осадок отфильтровать через фильтр красная лента промыть высушить в фарфоровом тигле, озолить и прокалить при 700 °С до Fe_2O_3 (не выше!) Фактор пересчета оксината $(C_9H_6ON)_3Fe$ на Fe — 0 1144 оксида Fe_2O_3 на 2Fe — 0 6994

Для титриметрического определения растворяют осадок в 2 н HCl, добавляют 10—15 мл концентрированной H_3PO_4 и разбавляют до 200 мл водой Далее добавляют 2—3 капли 0,2 %ного этанольного раствора метилового красного и 0 1 н стандартного раствора бромид бромата до перехода красной окраски в желтую и еще избыток бромид бромата 1—2 мл Добавляют 2—3 г иодида калия KI Коричневый осадок или окрашенный раствор иода титруют обратным методом 0 1 н раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ добавляя в конце титрования 2—3 мл 0,5 %ного раствора крахмала 1 мл 0 1 н раствора $KBrO_3$ соответствует 0 4654 мг Fe

Осаждение купфероном

Ход анализа К слабокислому раствору Fe^{3+} при помешивании добавляют на холоду 6 %ный раствор купферона При этом образуется красный хлопьевидный осадок Если после отстаивания в прозрачном растворе от добавления капли раствора купферона образуется белая муть, то это означает, что осадителя добавлено достаточно Через 15 мин осадок отфильтровывают через фильтр красная лента

Осадок промывают холодной водой затем на фильтр вливают несколько раз аммиак (1 1), чтобы удалить избыток осадителя после чего снова промывают водой Осадок с фильтром сушат в платиновом тигле, озоляют и прокаливают при 700 °С до Fe_2O_3 Фактор пересчета Fe_2O_3 на 2Fe — 0 6994 Избыток кислоты не мешает определению Для отделения от Co, Ni Zn и Cr осадок первый раз промывают водой с добавкой соляной кислоты

Осаждение α нитрозо β нафтолом

Ход анализа Раствор соли Fe^{3+} упаривают до малого объема и нейтрализуют аммиаком до начала образования осадка Осадок растворяют добавлением нескольких капель HCl (1 1) Добавляют равный объем

50 %-ного раствора уксусной кислоты. Для осаждения добавляют избыток 2 %-ного раствора α-нитрозо-β-нафтола в 50 %-ной CH_3COOH при перемешивании на холоду (20 °C). Через 6—8 ч осадок отфильтровывают через фильтр красная лента и промывают 50 %-ной уксусной кислотой, а затем холодной водой. Осадок переносят с фильтром в фарфоровый тигель, добавляют равное количество щавелевой кислоты, осторожно сушат и озоляют. Медленно поднимая температуру, прокаливают при 700 °C до Fe_2O_3. Фактор пересчета Fe_2O_3 на 2Fe — 0,6994.

Исходный раствор не должен содержать много свободной кислоты. Концентрация CH_3COOH должна строго соблюдаться, но не превышать 50 %. Осаждение, фильтрование и промывание проводят на холоду. Выдерживают до образования осадка (6—8 ч).

ЗОЛОТО

Определение Au^{3+} в растворе

Восстановление до элементного золота

Ход анализа. К слабокислому раствору Au^{3+}, не содержащему нитрата, а также и других окислителей, добавляют пятикратное количество раствора восстановителя ($FeSO_4$, H_2SO_3, $Na_2C_2O_4$ или $SnCl_2$) и нагревают на водяной бане несколько часов. Выпадает коричневый осадок элементного золота. Отстоявшийся раствор над осадком испытывают одной каплей раствора восстановителя на полноту осаждения. Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают 0,1 н. HCl, сушат, озоляют и прокаливают при 600 °C. Взвешивают Au.

Уравнение реакций восстановления

$$2AuCl_3 + 3Na_2SO_3 + 3H_2O = 2Au + 3Na_2SO_4 + 6HCl,$$

$$2AuCl_3 + 3Na_2C_2O_4 = 2Au + 6NaCl + 6CO_2$$

Для больших количеств золота чаще всего используют в качестве восстановителя H_2SO_3, для малых количеств, а также для отделения от платины применяют гидроксиламин солянокислый.

Осаждение меркаптобензтиазолом

Ход анализа. Из нейтрального раствора пробы осаждают Au^{3+} избытком насыщенного (~5 %-ного) этанольного раствора очищенного меркаптобензтиазола. Выпадает желто-белый осадок состава $Au(C_7H_4NS_2)_3$. Осадок содержит осаждающий реактив и должен прокаливаться до Au. Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают горячей водой, сушат, добавляют 2—3-кратное количество щавелевой кислоты, озоляют и прокаливают при 800 °C. Взвешивают золото.

ИОД

Определение I^- в растворе

Осаждение нитратом серебра

Ход анализа. К раствору пробы объемом 150—200 мл добавляют 1—2 мл разбавленной HNO_3 (1 : 1) и 0,1 н. раствор нитрата серебра $AgNO_3$ по каплям. Полноту осаждения определяют по образованию крупнохлопьевидного осадка. При размешивании нагревают смесь до кипения и оставляют на 2—3 ч в темноте для остывания. Раствор декантируют через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают водой, содер-

жащей несколько капель HNO_3, затем водой без HNO_3 и наконец этанолом Сушат при 120—130 °С Взвешивают AgI

Уравнение реакции

$$NaI + AgNO_3 = AgI + NaNO_3$$

Фактор пересчета AgI на иод — 0,5405

Осаждение хлоридом палладия

Ход анализа К раствору пробы добавляют 1 г сухого NaCl и несколько капель концентрированной HCl Нагревают раствор до 70 °С и медленно добавляют 25 мл 0,2 н раствора хлорида палладия $PdCl_2$ Смесь оставляют на 24 ч при 40 °С, затем фильтруют через фильтрующий тигель № 4 промывают водой Сушат 1 ч при 100 °С Охлаждают в вакуум эксикаторе Взвешивают PdI_2

Уравнение реакции

$$2NaI + PbCl_2 = PbI_2 + 2NaCl$$

Фактор пересчета PdI_2 на иод — 0,7046

При 100 °С соединение PdI_2 вполне устойчиво, при более высокой температуре может произойти потеря иода

Мешают восстановители и большие количества Br^- Не мешают NO_3^- и SO_4^{2-}

Определение иодата IO_3^- в растворе

Осаждение нитратом серебра

Ход анализа В слабо сернокислый раствор иодата пропускают сернистый газ SO_2 для восстановления иодата до иодида Через раствор пропускают ток CO_2 для удаления избытка SO_2 и добавляют избыток 0,1 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$ Исходный раствор должен быть слабо сернокислым, перед введением осадителя ($AgNO_3$) добавляют 5 мл концентрированной HNO_3 Далее ведут определение иодида, как описано выше Фактор пересчета AgI на IO_3^- — 0,7450

Определение периодата IO_4^- в растворе

Осаждение нитратом серебра

Проводят восстановление периодата как и иодата пропусканием SO_2. Поскольку реакция протекает замедленно, во время восстановления реакционную смесь нагревают Далее ведут определение как иодат иона. Фактор пересчета AgI на IO_4^- — 0 8131

ИНДИЙ

Определение In^{3+} в растворе

Осаждение аммиаком

Ход анализа К горячему раствору пробы, содержащему нитрат аммония добавляют аммиак (1 1) до pH 5—6 по универсальной индикаторной бумажке Осадок $In(OH)_3$ после короткого отстаивания от-

фильтровывают на фильтр красная лента и промывают водой. Осадок с фильтром сушат, озоляют и прокаливают при 950 °С до In_2O_3.

Уравнения реакций осаждения и прокаливания

$In(NO_3)_3 + 3NH_4OH = In(OH)_3 + 3NH_4NO_3,$

$2In(OH)_3 = In_2O_3 + 3H_2O$

Фактор пересчета In_2O_3 на 2In — 0,8271.

Эта методика дает возможность отделять индий от двухвалентных металлов, но при этом осадок необходимо переосаждать.

Для более полного отделения In^{3+} от мешающих металлов проводят осаждение сернистым аммонием $(NH_4)_2S$ в слабоаммиачном растворе, содержащем тартрат. Осадок сульфида In_2S_3 отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают водой, растворяют в HNO_3 (1:1), затем осаждают аммиаком (1:1) и ведут определение, как описано выше.

Осаждение о-оксихинолином

Ход анализа. К раствору пробы, не содержащему свободной кислоты, добавляют 2 г ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и 2 мл ледяной уксусной кислоты, далее разбавляют его горячей водой до ~200 мл. Если содержание In^{3+} < 20 мг, то разбавляют раствор до меньшего объема. Нагревают смесь до 70—80 °С и добавляют 4 %-ный ацетатный раствор о-оксихинолина до появления желтого окрашивания раствора над осадком. При частом перемешивании дают смеси остыть в течение 2—3 ч и отфильтровывают осадок оксината индия через стеклянный фильтрующий тигель № 4. Осадок промывают сначала горячей водой, затем холодной до исчезновения желтого окрашивания промывной жидкости. Сушат осадок при 120 °С и взвешивают оксинат индия $In(C_9H_6ON)_3$. Фактор пересчета оксината индия на индий — 0,2098.

Осадок оксината индия можно растворить в 10—15 %-ной HCl и определить индий броматометрически. 1 мл 0,1 н. раствора бромата калия $KBrO_3$ соответствует 0,9575 мг индия.

КАДМИЙ

Определение Cd^{2+} в растворе

Осаждение гидрофосфатом аммония $(NH_4)_2HPO_4$

Ход анализа. К 100 мл нейтрального раствора пробы при 60 °С добавляют 15-кратный (по массе) избыток гидрофосфата аммония в растворе. Выдерживают еще 10 мин при 60 °С и оставляют стоять на ночь. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают водой, содержащей гидрофосфат аммония, затем несколько раз холодной водой и два раза смесью этанола с эфиром (1:1). Сушат при 100 °С и взвешивают фосфат кадмий-аммония $Cd(NH_4)PO_4 \cdot H_2O$.

Уравнение реакции

$CdSO_4 + (NH_4)_2HPO_4 = Cd(NH_4)PO_4 + NH_4HSO_4$

Фактор пересчета $Cd(NH_4)PO_4 \cdot H_2O$ на кадмий — 0,4617.

Просушивание при 100 °С проводят короткое время до достижения постоянной массы. Излишняя сушка ведет к частичной потере H_2O, при более высокой температуре начинает теряться NH_3. Можно осадок $Cd(NH_4)PO_4$ отфильтровать на фильтр белая лента, промыть, высушить при 120 °С и прокалить при 900—1000 °С до пирофосфата кадмия

в фарфоровом тигле Фактор пересчета пирофосфата $Cd_2P_2O_7$ на кадмий — 0 5638

Осаждение пиридин роданидом

Ход анализа К 100 мл холодного нейтрального раствора пробы добавляют 0 5—1 г сухого роданида аммония NH_4SCN и избыток (10—15 мл) пиридина C_5H_5N Выпадает медленно осадок комплекса состава $(CdPy_4)(SCN)_2$

Если осаждение проводить при нагревании до 50 °С, то образуется комплекс состава $(CdPy_2)(SCN)_2$ Осадок образуется немедленно При перемешивании дают раствору остыть Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4 и промывают в следующем порядке сначала водой с 0,5 % объема пиридина и 0 3 % роданида аммония затем 4—5 раз 25 %-ным раствором этанола (25 мл этанола, 73 мл воды 2 мл пиридина и 0 1 г роданида аммония) Далее промывают 1- 2 раза абсолютным этанолом, в котором находится пиридин (1 мл на 10 мл), и наконец 5—6 раз эфиром с 2 каплями пиридина на 15 мл

На правильный состав промывной жидкости и последовательность промывания обращают особое внимание, чтобы не растворить осадок После промывания осадок сушат в вакуум эксикаторе 10 мин и взвешивают Уравнение реакции

$$CdSO_4 + 2NH_4SCN + 4Py = (CdPy_4)(SCN)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

Фактор пересчета $(CdPy_4)(SCN)_2$ на кадмий — 0 2063, $(CdPy_2)(SCN)_2$ равен 0 2909

Осаждение о оксихинолином

Ход анализа К нейтральному или слабокислому раствору пробы добавляют сухой карбонат натрия до начала образования мути, которую растворяют добавлением по каплям CH_3COOH (1 1) Раствор нагревают до 60 °С и добавляют 4 %-ный этанольный раствор *о*-оксихинолина для осаждения Cd^{2+}, до появления желтого окрашивания раствора над осадком Смесь нагревают 2—3 мин до кипения, фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают осадок горячей водой затем холодной Если фильтрат после остывания мутнеет а при нагревании просветляется, то это происходит от избытка осадителя; если раствор при нагревании не просветляется, то его еще раз фильтруют Осадок сушат при 130 °С, прокаливать его нельзя Взвешивают оксинат кадмия $Cd(C_9H_6ON)_2 \cdot 1,5\ H_2O$ Фактор пересчета оксината кадмия на кадмий — 0,2629

Осадок оксината можно растворить в 2 н растворе HCl и закончить определение броматометрически. Для этого к раствору оксината в 2 н HCl добавляют 2—3 капли 0 2 %-ного этанольного раствора метилового красного и избыток 0,1 н раствора бромид бромата до перехода окраски индикатора из красной в желтую и еще 1—2 мл Добавляют 2 г сухого иодида калия и титруют обратным методом избыток бромид бромата 0,1 н раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, добавляя 2—3 мл 0 5 %-ного раствора крахмала 1 мл 0 1 н раствора бромид бромата соответствует 1 405 мг кадмия

Методика дает возможность отделять кадмий от щелочных и щелочноземельных металлов путем осаждения в уксуснокислой среде Осаждением в щелочной среде NaOH возможно отделение от Al, Cr, Fe, As Sb, Sn и Bi

Осаждение хинальдиновой кислотой

Ход анализа Раствор пробы объемом ~150 мл, содержащий 100—200 мг Cd^{2+}, нагревают на водяной бане несколько минут и при перемешивании добавляют по каплям 3,3 %-ный водный раствор хинальдиновой кислоты или ее натриевой соли Раствор нейтрализуют аммиаком (1 1) или 1 н раствором NaOH до образования белого хлопьевидного осадка Раствору с осадком хинальдата кадмия $Cd(C_{10}H_6O_2N)_2$ дают остыть и декантируют через стеклянный фильтрующий тигель № 4, осадок переводят на фильтр и промывают холодной водой Осадок сушат при 125 °С и взвешивают Фактор пересчета хинальдата кадмия $Cd(C_{10}H_6O_2N)_2$ на кадмий равен 0 2462

Реактив

Хинальдиновая кислота $HC_{10}H_6O_2N \cdot 2H_2O$ М — 209 20 Применяют 3 3 %-ный водный раствор хинальдиновой кислоты Раствор устойчив при хранении в темной склянке несколько недель

Осаждение антраниловой кислотой

Ход анализа Нагревают до кипения 150 мл нейтрального раствора пробы со 100 мг Cd^{2+} и добавляют 20 мл 3 %-ного раствора антраниловой кислоты Смеси дают остыть в течение 1 ч и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 4, осадок промывают разбавленным раствором осадителя (1 20) В конце промывают несколько раз этанолом Осадок антранилата кадмия $Cd(C_7H_6O_2N)_2$ сушат при 105—110 °С и взвешивают Фактор пересчета $Cd(C_7H_6O_2N)_2$ на кадмий — 0,2922

Определению мешают Cu Ni, Co, Cl^-, CH_3COO^- и большие количества солей аммония

Осаждение меркаптобензтиазолом

Ход анализа К раствору пробы добавляют аммиак (1 1) в избытке, чтобы образующийся вначале осадок полностью растворился с образованием аммиачного комплекса Добавляют насыщенный (~5 %-ный) этанольный раствор меркаптобензтиазола в небольшом избытке Возникает густой молочного цвета осадок, который при слабом нагревании и перемешивании переходит в белый кристаллический Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают водой, содержащей аммиак сушат при 110—120 °С до постоянной массы Взвешивают меркаптобензтиазолат кадмия $Cd(C_7H_4NS_2)_2$ Фактор пересчета на кадмий — 0 2527

Определение кадмия в магниевых сплавах

Осаждение диэтилдитиофосфатом никеля

Ход анализа Растворяют 0 2—0,5 г сплава в 15 мл разбавленной H_2SO_4 (1 5) и добавляют несколько капель разбавленной HNO_3 (1 1) При содержании значительных количеств циркония в сплаве вводят еще 2—3 мл HNO_3 (1 1) После охлаждения к раствору добавляют 15 мл 0 05 н раствора диэтилдитиофосфата никеля $[(C_2H_5O)_2PSS]_2Ni$ Через 1 ч осадок диэтилдитиофосфата кадмия отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 промывают насыщенным водным раствором диэтилдитиофосфата никеля и сушат до постоянной массы при 105 °С Фактор пересчета $[(C_2H_5O)_2PSS]_2Cd$ на кадмий — 0,1588

Определяют до 0 05 % Cd и более Не мешают Zn и Al

Определение кадмия в медных сплавах

Осаждение диантипирилметаном

Ход анализа Растворяют 0,1—0,2 г сплава в 5 мл концентрированной HNO_3, добавляют 3 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты для удаления HNO_3 После охлаждения добавляют 80 мл воды, 0,5 г диантипирилпропилметана (ДАМ), нагревают почти до кипения и сразу же вводят 20 мл нагретого 10 %-ного раствора бромида калия KBr Образуется осадок тетрабромкадмиата диантипирилметана $(C_{23}H_{24}O_2N_4)_2H_2[CdBr_4]$ Для полноты выделения комплекса осадок оставляют на 2 ч (в присутствии небольших количеств Fe^{3+} оставляют на 3 ч) Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 или 4, промывают на фильтре сначала 0,5 н раствором H_2SO_4, содержащим 1,5 % KBr и 0,5 % ДАМ, затем 0,1 н раствором HCl, содержащим 0,5 % KBr и 0,2 % ДАМ Высушивают осадок при 110—120 °C Цвет осадка должен быть белым или слегка желтоватым Взвешивают тетрабромкадмиат диантипирилметана Фактор пересчета на кадмий — 0,1367

Для отделения от мешающих металлов осадок на фильтре растворяют в горячей 1 н H_2SO_4, доводят ею же объем до ~80 мл прибавляют 0,3 г ДАМ и нагревают почти до кипения (осадок комплекса полностью растворяется) Добавляют 10 мл 10 %-ного раствора KBr и оставляют остывать на 2 ч Далее осадок отфильтровывают и ведут анализ, как описано выше

КАЛИЙ

Определение K^+ в растворе

Осаждение перхлоратом

Ход анализа 1 Раствор пробы, свободный от сульфата и солей аммония, выпаривают до ~20 мл в фарфоровой чашке и добавляют 20 %-ную $HClO_4$ — по 9 мл на 1 г KCl Раствор выпаривают на песчаной бане до появления белых паров После охлаждения смывают стенки чашки водой, добавляют немного $HClO_4$ и снова выпаривают досуха Остаток после охлаждения смачивают 15 мл 96 %-ного этанола, содержащего 0,2 % $HClO_4$ Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают выше указанным этанолом, а затем малой порцией абсолютного этанола Полноту промывания определяют по отсутствию остатка после выпаривания последней порции промывной жидкости Осадок $KClO_4$ высушивают при 130 °C и взвешивают Уравнение реакции

$$KCl + HClO_4 = KClO_4 + HCl$$

Фактор пересчета $KClO_4$ на калий — 0,2822

2 К раствору пробы добавляют избыток $HClO_4$ (1 мл 70 %-ной $HClO_4$ на 300 мг калия) и выпаривают раствор при 300 °C досуха Стенки стакана промывают малым количеством горячей воды размешивают остаток с водой и снова выпаривают раствор до паров После охлаждения смачивают остаток смесью *н*-бутанола и этилацетата (1:1) и нагревают 2—3 мин После охлаждения осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4 Остаток на стенке стакана обмывают водой и выпаривают досуха Смачивают смесью *н*-бутанола и этилацетата и переводят на фильтр Промывают на фильтре малыми

порциями той же смеси. Тигель с осадком сушат 15 мин при 300—350 °C. Взвешивают $KClO_4$. Фактор пересчета $KClO_4$ на калий — 0,2822.

Осаждение тетрафенилборатом натрия

Ход анализа. К раствору пробы, имеющей pH от 3 до 6, нагретому до 40—60 °C, добавляют полуторный избыток 3 %-ного водного раствора тетрафенилбората натрия $Na[B(C_6H_5)_4]$. После охлаждения осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 или 4, промывают холодной водой (или 3 %-ным раствором тетрафенилбората натрия, приготовленном на насыщенном растворе тетрафенилбората калия). Осадок сушат при 105—130 °C и взвешивают $K[B(C_6H_5)_4]$. Осадок устойчив при нагревании до 265 °C. Фактор пересчета $K[B(C_6H_5)_4]$ на калий — 0,1092.

Определению не мешают Li^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe (II и III), Cr^{3+}, Al^{3+}, As^{3+}, Sb^{3+}, Sn (IV), Ti^{4+} и UO_2^{2+}. Мешают NH_4^+, Ag^+, Hg^+, Tl^+ и Th^{4+}.

Раствор тетрафенилбората натрия $Na[B(C_6H_5)_4]$. Молекулярная масса 342,23. Готовят 3 %-ный водный раствор. При хранении постепенно мутнеет вследствие гидролиза. Для очистки его перед применением встряхивают со свежеосажденным гидроксидом алюминия $Al(OH)_3$ и отфильтровывают. Хранят раствор при температуре 0 °C. pH раствора должен быть ~5.

Осаждение дипикриламином

Ход анализа. Нейтральный раствор пробы (pH 7,0—7,8), содержащий 5—20 мг калия, нагревают и добавляют к нему 6 мл свежеотфильтрованного 3 %-ного горячего раствора дипикриламината магния. Через 12 ч осадок дипикриламината калия отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают насыщенным раствором дипикриламината калия на холоду. Тигель с осадком сушат при 105 °C до постоянной массы. Осадок устойчив при нагревании до 220 °C. Фактор пересчета дипикриламината калия на калий — 0,08190.

Реактив дипикриламин

Раствор дипикриламината магния, 3 %-ный. Смешивают 12 г дипикриламина ($C_{12}H_5O_{12}N_7$, молекулярная масса 439,22) с 5 г оксида магния MgO, добавляют 400 мл воды и хорошо перемешивают. Через 16—20 ч раствор фильтруют.

Раствор дипикриламината натрия, 3 %-ный. Для его приготовления смешивают 12 г дипикриламина с 15 г карбоната натрия Na_2CO_3 и добавляют 400 мл воды, перемешивают смесь до растворения и фильтруют. Можно применять вместо дипикриламината магния.

Определение калия в стекле

Осаждение тетрафенилборатом натрия

Ход анализа. Смачивают 0,3—0,5 г тонко растертого стекла в платиновой чашке несколькими каплями воды, добавляют 10 мл концентрированной HF, перемешивают платиновым шпателем (или платиновой проволочкой) и нагревают до полного удаления плавиковой кислоты. К сухому остатку добавляют 20—25 мл горячей воды, 1 каплю 0,1 %-ного раствора фенолфталеина, накрывают чашку часовым стеклом, помешают на водяную баню и осторожно небольшими порциями добавляют свежепрокаленный оксид кальция CaO до появления устойчивого ро

зового окрашивания После этого добавляют избыток CaO 0,3—0,5 г Раствор с осадком нагревают на водяной бане в течение 1 ч, время от времени перемешивая Фильтруют через фильтр белая лента, осадок на фильтре промывают 10—15 раз горячим раствором 3 г оксида кальция CaO в 1 л воды

Фильтрат и промывные воды нейтрализуют 2 н HCl до обесцвечивания и упаривают до ~10—15 мл при содержании K^+ 2—5 мг или до 40—45 мл при содержании K^+ 15—20 мг Добавляют каплю 0,2 %-ного этанольного (60 40) раствора метилового красного и 10 %-ную уксусную кислоту до появления розового окрашивания, нагревают до 40—60 °С и осаждают калий рассчитанным количеством 1 %-ного раствора тетрафенилбората натрия с 5—10 % избытка Через 3—5 мин после осаждения стакан помещают в холодную воду со льдом и через 10 мин фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 4

Осадок переносят на фильтр, хорошо отсасывают и промывают 5—7 раз малыми порциями (по 0,5—1 мл) холодной воды, добавляя новую порцию после полного отсасывания предыдущей Осадок сушат при 110—130 °С в течение 30 мин и взвешивают тетраборат калия $K[B(C_6H_5)_4]$ Фактор пересчета на калий — 0,1092

Определение калия в стекле с применением комплексона III

Осаждение тетрафенилборатом натрия

Ход анализа В платиновой чашке смачивают водой 0,1—1 г тонко растертого стекла прибавляют 5—10 мл концентрированной HF и 1 мл 72 %-ной $HClO_4$ Выпаривают смесь досуха на песчаной бане После охлаждения еще раз выпаривают с 1 мл $HClO_4$ досуха

Сухой остаток растворяют при нагревании в 20 мл 5 %-ного раствора комплексона III Если требуется, полученный раствор фильтруют, фильтр промывают водой, фильтрат доводят до ~90 мл добавляют 3 капли 0,1 %-ного раствора бромкрезолового пурпурного нейтрализуют 1 н раствором NaOH до пурпурного окрашивания (pH 6,5) и охлаждают до 20 °С

Для осаждения калия прибавляют при перемешивании к раствору 8 мл раствора тетрафенилбората натрия, содержащего 1,7 г реактива в 50 мл воды Через 3 мин после осаждения перемешивание прекращают и дают смеси отстояться в течение 30 мин Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают на фильтре 8—10 раз порциями по 3 мл насыщенного раствора тетрафенилбората калия и затем 1—2 мл воды Осадок сушат при 120 °С в течение 1 ч и взвешивают Фактор пересчета $K[B(C_6H_5)_4]$ на калий — 0,1092

Для определения поправки на содержание калия в реактивах проводят холостой опыт так же, как и анализ пробы, добавляя непосредственно перед осаждением 5,0 мл точно 0,5 %-ного раствора хлорида калия KCl в качестве стандарта

Определяют от 0,5 до 24 мг K_2O Содержание других оксидов (кроме SiO_2, B_2O_3 и щелочных металлов) не должно превышать 100 мг

Определение калия в силикатах

Осаждение дипикриламином

Ход анализа Разлагают плавиковой и серной кислотами 0,5 г тонко растертого силиката в платиновой чашке при нагревании до паров H_2SO_4 При содержании щелочных металлов <8 % к остатку добавляют 4 мл

концентрированной HCl, размешивают платиновым шпателем и снова нагревают на песчаной бане для удаления HCl (но не досуха). Прибавляют к остатку 5 мл воды, размешивают и упаривают до образования кашицы. Затем добавляют 25 мл воды, нагревают, прибавляют 0,2—0,5 г оксида магния MgO (в зависимости от количества B_2O_3 в силикате) и кипятят 3—5 мин. После охлаждения фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 мл, промывают осадок водой и разбавляют раствор до метки.

Отбирают 10,0—50,0 мл полученного раствора, выпаривают до ~8 мл и к горячему раствору добавляют 2 мл свежепрофильтрованного 9,6 %-ного горячего раствора дипикриламината магния (приготовление см. выше). Если сразу же выпадает большое количество осадка, что указывает на присутствие <0,01 г оксида калия K_2O, то добавляют еще от 2 до 6 мл раствора реактива, в зависимости от количества калия. Через 12—16 ч осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают насыщенным водным раствором дипикриламината калия. Тигель с осадком сушат при 105 °С, взвешивают дипикриламинат калия. Фактор пересчета на калий — 0,08190.

Определение калия в шамоте

Осаждение тетрафенилборатом натрия

Ход анализа. Разлагают навеску тонко растертого шамота прокаливанием с 8—10-кратным количеством смеси хлорида аммония и карбоната кальция (1 : 8) в платиновой чашке. После улетучивания хлорида аммония остаток переводят в стакан вместимостью 250 мл, разбавляют до 50—60 мл водой, кипятят 30 мин и выпаривают до ~40 мл. Смесь фильтруют через фильтр белая лента, фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Отбирают аликвотную часть раствора, содержащего 0,2—0,5 % оксида калия K_2O и определяют калий осаждением тетрафенилборатом натрия при pH 2 или pH 6,5 в присутствии комплексона III (см. выше).

КАЛЬЦИЙ

Определение Ca^{2+} в растворе

Осаждение оксалатом

Ход анализа. К раствору пробы добавляют несколько капель концентрированной HCl и разбавляют водой до 100—200 мл. Кипячением отгоняют CO_2 и добавляют 3 г сухого оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$. Нагревают раствор до 70 °С, добавляют 2—3 капли 0,2 %-ного раствора метилового красного и по каплям аммиак (1 : 1) при перемешивании до перехода красной окраски индикатора в желтую. Для кристаллизации осадку дают отстояться в течение 1 ч и декантируют жидкость через стеклянный фильтрующий тигель № 3. Осадок заметно растворим в воде, поэтому его промывают 1 %-ным раствором оксалата аммония, затем переводят на фильтр и промывают до отрицательной реакции на Cl^--ион. После этого промывают порцией этанола и затем эфира. Сушат при 100—105 °С. Температуру сушки выше 110 °С превышать нельзя, так как при более высокой температуре осадок оксалата может частично терять воду. Взвешивают $Ca(C_2O_4) \cdot H_2O$.

Уравнение реакции

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + 2NH_4Cl$$

Фактор пересчета CaC_2O_4 на кальций — 0,2743.

Осадок можно отфильтровать через фильтр синяя лента, промыть 1 %-ным раствором оксалата аммония, затем в платиновом тигле сушить, озолить и прокалить до CaO. После охлаждения в эксикаторе взвешивают. Фактор пересчета CaO на кальций — 0,7147.

Для титриметрического окончания определения кальция осадок CaC_2O_4 после промывания на фильтре № 3 растворяют в разбавленной H_2SO_4 (1 : 1). Промывают фильтр водой, разбавляют раствор до ~200 мл, добавляют H_2SO_4 (1 : 1) до общего объема 10 мл, нагревают до 80—90 °C и титруют 0,1 н. раствором перманганата калия $KMnO_4$ до появления устойчивого розового окрашивания. 1 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$ соответствует 2,004 мг кальция.

Осаждению мешают посторонние катионы, кроме щелочных металлов и магния. Стронций и барий в больших количествах также осаждаются. В присутствии магния осаждение ведут из аммиачного или нейтрального раствора. Наилучшее разделение кальция и магния происходит при pH 5. Оксалат магния осаждается из пересыщенного раствора через несколько часов.

Определение кальция в алюминиевых сплавах

Осаждение оксалатом аммония

Ход анализа. Растворяют 5—10 г сплава (при содержании >0,1 % кальция берут 1 г) в 150 мл 20 %-ного раствора гидроксида натрия NaOH в стакане вместимостью 800 мл. Когда пройдет бурная реакция, раствор нагревают до полного растворения сплава, что узнаётся по прекращению выделения пузырьков водорода. Раствор разбавляют до 500 мл, прибавляют 10 мл 10 %-ного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 или 5 мл 10 %-ного раствора гидрофосфата натрия Na_2HPO_4. Нерастворившемуся остатку дают осесть, раствор фильтруют через фильтр синяя лента и промывают осадок 1 %-ным горячим раствором NaOH с добавлением Na_2CO_3 или Na_2HPO_4. Фильтрат выбрасывают.

Осадок на фильтре растворяют в 30 мл горячей HCl (1 : 1) и 2—3 мл концентрированной HNO_3, собирая раствор и промывные воды в стакан, в котором производилось растворение сплава. Полученный раствор упаривают до 80—100 мл, добавляют к нему 10 мл 50 %-ного раствора лимонной кислоты, нагревают до 70—80 °C, прибавляют 10 мл 0,5 н. раствора оксалата аммония, 2—3 капли 0,1 %-ного раствора бромфенолового синего и нейтрализуют раствор аммиаком (1 : 1) по каплям до появления светло-зеленого цвета раствора при постоянном размешивании.

Оставляют раствор с осадком на 1 ч в теплом месте. Осадок отфильтровывают (через 8—10 ч) через фильтр синяя лента и промывают 0,1 %-ным холодным раствором оксалата аммония. Фильтр с осадком в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 1000—1100 °C. Взвешивают CaO. Фактор пересчета CaO на кальций — 0,7147.

Определение кальция в магниевых сплавах (0,05—2 %)

Осаждение оксалатом

Ход анализа. Растворяют 0,5—1,0 г сплава в 20 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 5) на 1 г сплава и нагревают до полного растворения. К раствору прибавляют 50 мл воды, обмывая ею стенки стакана. Добавляют 150 мл концентрированного аммиака для осаждения бо́льшей части магния и других гидроксидов металлов. Смесь кипятят 10—15 мин, фильтруют через большой двойной фильтр белая лента и промывают 10—12 раз

горячим 10 %-ным раствором аммиака. Фильтр с осадком гидроксидов $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $MnO(OH)_2$, $ZrO(OH)_2$ и РЗЭ выбрасывают.

Фильтрат и промывные воды в стакане вместимостью 300 мл упаривают до объема 60—80 мл. После охлаждения нейтрализуют разбавленной HCl (1 : 1) по метиловому оранжевому, прибавляют 50 мл 25 %-ного раствора хлорида аммония NH_4Cl, 4 мл HCl (1 : 1), 70—80 мл насыщенного раствора оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ и нагревают почти до кипения. Горячий раствор нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до появления желтого окрашивания и после перемешивания оставляют на 3—4 ч. Осадок отфильтровывают через два фильтра белая лента и промывают 8—10 раз холодным 1 %-ным раствором оксалата аммония.

Осадок оксалата растворяют на фильтре в 30 мл HCl (1 : 1), фильтрат и промывают, воды собирают в стакан, в котором велось осаждение, фильтр промывают 4—5 раз горячей водой.

Фильтрат нейтрализуют аммиаком (1 : 1), прибавляют 5 мл 50 %-ного раствора хлорида аммония, 4 мл HCl (1 : 1), 10—15 мл насыщенного раствора оксалата аммония, нагревают до кипения и нейтрализуют аммиаком (1 : 1) по метиловому оранжевому до появления желтого окрашивания, перемешивая стеклянной палочкой. Через 2—3 ч выпавший осадок оксалата кальция отфильтровывают через два фильтра белая лента, промывают 6—8 раз холодным 1 %-ным раствором оксалата аммония, затем сушат, озоляют и прокаливают при 1000 °С в течение 1—2 ч. Взвешивают оксид кальция CaO. Фактор пересчета CaO на кальций — 0,7147.

Определение можно закончить перманганатометрически. Для этого фильтр с осадком оксалата кальция прокалывают в центре острым концом тонкой стеклянной палочки и смывают оксалат кальция сначала порцией воды, затем горячим 10 %-ным раствором серной кислоты, после чего еще раз водой. Всего для растворения применяют 50—70 мл 10 %-ной H_2SO_4. Раствор разбавляют до 150—200 мл, нагревают до 80—90 °С и титруют 0,05 н. раствором перманганата калия $KMnO_4$ до появления слабого устойчивого розового окрашивания. 1 мл 0,05 н. раствора $KMnO_4$ соответствует 1,002 мг кальция.

КОБАЛЬТ

Определение Co^{2+} в растворе

Осаждение гидрофосфатом аммония

Ход анализа. Нейтральный, свободный от аммонийных солей раствор нагревают до 90 °С и добавляют десятикратное количество сухого гидрофосфата аммония $(NH_4)_2HPO_4$, перемешивают и оставляют на 30 мин. После охлаждения фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают 0,5 %-ным раствором $(NH_4)_2HPO_4$, затем 65 %-ным этанолом и наконец эфиром. Осадок $Co(NH_4)PO_4 \cdot H_2O$ высушивают в вакуумном эксикаторе и взвешивают. Уравнение реакции

$$CoSO_4 + (NH_4)_2HPO_4 = Co(NH_4)PO_4 + NH_4HSO_4$$

Фактор пересчета $Co(NH_4)PO_4 \cdot H_2O$ на кобальт — 0,3102.

Осадок можно отфильтровать на фильтр белая лента, промыть, как описано выше, затем подсушить, озолить и прокалить при 1000 °С до пирофосфата кобальта $Co_2P_2O_7$. Уравнение реакции прокаливания

$$2Co(NH_4)PO_4 = Co_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

Фактор пересчета $Co_2P_2O_7$ на кобальт — 0,4039.

Осаждение пиридин роданидом

Ход анализа К 80 мл раствора, содержащему ~100 мг Co^{2+}, добавляют 0,5 г роданида аммония NH_4SCN и нагревают до кипения. Добавляют 1 мл пиридина (Py) C_5H_5N и при перемешивании дают остыть. При этом выпадает персиково-красный призменный осадок пиридин-роданидного комплекса кобальта $[CoPy_4](SCN)_2$. В горячем растворе комплекс заметно растворим. Если кристаллы осадка имеют голубоватую окраску, то это означает, что недостаточно пиридина. Раствор охлаждают (20 °C), фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 4 и промывают в следующем порядке: для переведения осадка на фильтр после декантации применяют раствор 0,5 г роданида аммония и 0,7 мл Py в 100 мл воды, далее промывают 5—6 раз раствором в 85 мл воды 13 мл 96 %-ного этанола и 2 мл Py с 0,1 г NH_4SCN, затем 1—2 раза промывают абсолютным этанолом с 8 % Py, и наконец эфиром с несколькими каплями Py. Осадок сушат в вакуум-эксикаторе 10—15 мин и взвешивают $[CoPy_4](SCN)_2$.

Уравнение реакции

$$CoSO_4 + 2NH_4SCN + 4Py = [CoPy_4](SCN)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

Фактор пересчета $[CoPy_4](SCN)_2$ на кобальт — 0,1192. Мешают Ni^{2+} и Zn^{2+}.

Осаждение о-оксихинолином

Ход анализа Нейтральный или слабоуксуснокислый раствор, содержащий ацетат аммония, нагревают до 60 °C и добавляют небольшой избыток 4 %-ного ацетатного раствора *о*-оксихинолина. Нагревают до кипения и выдерживают при этой температуре, пока осадок красно-мясного цвета станет кристаллическим. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают горячей водой. Осадок сушат при 110 °C до постоянной массы. Взвешивают оксинат кобальта $Co(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$. При нагревании выше 115 °C начинается потеря воды. Фактор пересчета оксината кобальта на кобальт равен 0,1538.

После растворения осадка в 2 н. HCl определение можно закончить броматометрически. 1 мл 0,1 н. раствора бромата калия $KBrO_3$ соответствует 0,7367 мг кобальта.

Температура осаждения должна соблюдаться строго, так как это влияет на результаты определения, особенно если высокая температура. Мешают Al^{3+}, Bi^{3+}, Fe^{3+} и Ni^{2+}.

Осаждение α-нитрозо-β-нафтолом

Ход анализа Слабокислый раствор, содержащий ~25 мг Co^{2+}, упаривают до 10—20 мл и после охлаждения добавляют 5—10 капель 30 %-ного пероксида водорода H_2O_2. Добавляют 2 н. раствор NaOH до осаждения $Co(OH)_3$. Добавляют 10—20 мл ледяной уксусной кислоты и нагревают до растворения осадка, разбавляют горячей водой до ~200 мл и добавляют 10—20 мл 2 %-ного раствора α-нитрозо-β-нафтола. При хорошем перемешивании нагревают до бурного кипения до полной коагуляции осадка. Жидкость над отстоявшимся осадком окрашивается в желтый цвет и должна быть прозрачной. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4 и промывают сначала 33 %-ным раствором уксусной кислоты, затем кипящей водой, сушат при 130 °C до постоянной массы. Взвешивают осадок комплекса кобальта состава $Co(C_{10}H_6O_2N)_3 \cdot 2H_2O$. Фактор пересчета на кобальт — 0,09639.

Этой методикой отделяют Co от Ni, Zn и Al Мешают большие количества железа

Реактив

α Нитрозо β нафтол $C_{10}H_7O_2N$ Молекулярная масса 173 17 Готовят 2 %-ный раствор Для этого путем взбалтывания растворяют 4 г реактива без подогревания в 100 мл ледяной уксусной кислоты и добавляют к нему 100 мл горячей воды После фильтрования раствор готов к применению При длительном хранении он разлагается и мутнеет

Осаждение антраниловой кислотой

Ход анализа Раствор пробы (нейтральный или слабокислый) нагревают, разбавляют до ~150 мл горячей водой и осаждают Co^{2+} незначительным избытком 3 %-ного раствора антраниловой кислоты После охлаждения осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают водой, сушат при 105—110 °С и взвешивают антранилат кобальта состава $Co(C_7H_6O_2N)_2$ Фактор пересчета на кобальт — 0 1780

Реактив

Антраниловая кислота $C_7H_7O_2N$ Молекулярная масса 137,14 Готовят 3 %-ный раствор Для этого растворяют 3 г реактива в 22 мл 1 н раствора NaOH Полученный раствор должен иметь слабокислую реакцию по лакмусовой бумажке В противном случае добавляют немного антраниловой кислоты Раствор разбавляют водой до 100 мл

Он должен быть бесцветным или слабо розовым Раствор хранят в склянке из коричневого стекла с притертой пробкой 2—3 недели Если раствор стал желтым или коричневым, то его применять нельзя

Определение кобальта в сталях и сплавах (0,5—35 % Co)

Осаждение α нитрозо β нафтолом

Ход анализа Навеску 0 1—1,0 г сплава в стакане вместимостью 300—400 мл нагревают с 30—50 мл концентрированной HCl под часовым стеклом до растворения сплава Прибавляют каплями, сдвинув часовое стекло, концентрированную HNO_3 до прекращения вспенивания и еще избыток 5—10 мл Окисленный раствор выпаривают досуха

К сухому остатку добавляют 5 мл концентрированной HCl и снова выпаривают досуха Эту операцию выпаривания повторяют еще два раза К остатку добавляют 10—15 мл концентрированной HCl и нагревают до растворения солей Добавляют к раствору 150—200 мл горячей воды нагревают до 80—90 °С и обмывают стекло Выделившийся осадок (кремниевая, вольфрамовая, ниобиевая кислоты) отфильтровывают на два фильтра белая лента, осадок на фильтре промывают 5—7 раз разбавленной HCl (1 100), собирая фильтрат и промывные воды в коническую колбу на 500 мл Полученный основной раствор в колбе нагревают и сохраняют

Осадок на фильтре обрабатывают 50 мл горячего 0 5 %-ного раствора NaOH для растворения H_2WO_4 (если она присутствует) и промывают 5—7 раз горячей водой Фильтрат выбрасывают Оставшийся осадок на фильтре промывают 5—7 раз горячей разбавленной HCl (1 1) для растворения соосажденного кобальта Фильтрат и промывные воды собирают в стакан вместимостью 300 мл Фильтр с остатком осадка выбрасывают, содержимое стакана выпаривают досуха, смачивают 5 мл концентрированной HCl и снова выпаривают досуха Полученные соли

растворяют в 5—8 мл концентрированной HCl, добавляют 80—100 мл горячей воды и нагревают до 80—90 °C. Выпавший осадок (SiO_2 и Nb_2O_5) отфильтровывают на фильтр белая лента с небольшим количеством фильтробумажной массы. Осадок промывают 5—6 раз горячей разбавленной HCl (1 : 100). Фильтрат и промывные воды присоединяют к основному раствору. Фильтр с остатком выбрасывают.

Основной раствор выпаривают до 250—300 мл и в горячий раствор приливают небольшими порциями при перемешивании суспензию оксида цинка до полного выделения осадка гидроксидов металлов, о чем свидетельствует появление на дне колбы незначительного избытка оксида цинка. Раствор с осадком через 5—10 мин отфильтровывают на фильтр синяя лента. Фильтр с осадком промывают 6—8 раз горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в стакан на 700—800 мл (первый фильтрат).

Фильтр с осадком переносят в колбу, в которой проводилось осаждение, добавляют 30 мл разбавленной HCl (1 : 1) и измельчают фильтр стеклянной палочкой. Если осадок гидроксидов металлов полностью не растворится, добавляют еще HCl (1 : 1) до полного растворения осадка. Разбавляют раствор в колбе горячей водой до 250—300 мл, нагревают до 70—80 °C и переосаждают гидроксиды металлов. Для этого к горячему раствору вновь прибавляют небольшими порциями при перемешивании горячую суспензию оксида цинка до полного выпадения гидроксидов металлов, т. е. появления на дне стакана небольшого избытка оксида цинка. Раствору с осадком дают стоять 5—10 мин в теплом месте и фильтруют через фильтр синяя лента, собирая фильтрат в стакан. Осадок промывают на фильтре 5—8 раз горячей водой. Осадок с фильтром выбрасывают. Фильтрат присоединяют к первому фильтрату.

Раствор в стакане выпаривают до ~300 мл, добавляют 15 мл концентрированной HCl и при 70 °C медленно при перемешивании прибавляют 2 %-ный раствор α-нитрозо-β-нафтола из расчета 10 мл на каждые 10 мг Co^{2+}. Смесь кипятят 5 мин и оставляют в теплом месте на 1 ч. При содержании кобальта в стали <1 % раствор с осадком оставляют на 12 ч.

Осадок отфильтровывают на фильтр синяя лента, промывают 6—8 раз разбавленной HCl (1 : 4) и 3—4 раза горячей водой. Осадок с фильтром завертывают в другой фильтр, помещают в фарфоровый тигель и посыпают тонким слоем ~1 г оксалата аммония, сушат и озоляют под крышкой. Прокаливают, сняв крышку, при 750—800 °C в течение 50—60 мин. После охлаждения осадок в тигле смачивают 3—4 мл концентрированной HNO_3, нагревают до удаления HNO_3 и охлаждают. Добавляют 2 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до прекращения выделения паров серной кислоты, затем прокаливают 3—5 мин при 450—500 °C. После охлаждения смачивают 2—3 каплями воды, осторожно выпаривают и прокаливают при 450—500 °C до постоянной массы. Взвешивают сульфат кобальта $CoSO_4$. Фактор пересчета $CoSO_4$ на кобальт — 0,3802.

Если сталь содержит <10 % Ni, то оксид кобальта после прокаливания (первого, при 750—800 °C) растворяют в 30 мл концентрированной HCl при нагревании. Раствор в стакане вместимостью 600—700 мл разбавляют водой до 350—400 мл и повторяют осаждение кобальта α-нитрозо-β-нафтолом. Для определения поправки на загрязнения реактивов проводят холостой опыт со всеми растворами без навески стали.

Реактивы

α-нитрозо-β-нафтол, 2 %-ный раствор. Смешивают 2 г реактива с 50 мл ледяной уксусной кислоты до растворения. Прибавляют

50 мл горячей воды, перемешивают и фильтруют через фильтр белая лента.

Суспензия оксида цинка. Смешивают 80—100 г прокаленного при 800—900 °С оксида цинка с 500 мл горячей воды и хорошо взбалтывают.

КРЕМНИЙ

Определение кремния в силикатах, растворимых в HCl

Выделение кремния в виде диоксида кремния

Ход анализа. Тонкорастертый порошок силиката в фарфоровой чашке выпаривают досуха с концентрированной HCl. Сухой остаток снова смачивают 5 мл HCl и выпаривают досуха. Остаток смачивают 10 мл HCl и дают стоять 20 мин, закрыв часовым стеклом, чтобы перевести основные хлориды и оксиды в хлориды. Смесь разбавляют при перемешивании 100 мл воды и кипятят. После отстаивания раствор декантируют через фильтр белая лента и промывают кипящей водой.

Осаждение этой методикой не полное. Поэтому фильтрат выпаривают и сухой остаток оставляют на песчаной бане на 2—3 ч при 120—130 °С. Остаток смачивают 5 мл HCl и через 15 мин разбавляют горячей водой. Осадок отфильтровывают и промывают, как и первый раз. Оба фильтра с осадками в одном тигле подсушивают, озоляют и прокаливают на пламени дутьевой горелки короткое время. Взвешивают диоксид кремния SiO_2. Если в пробе имеется Pb, то используют для выпаривания HNO_3 вместо HCl.

Уравнение реакции

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = SiO_2 + 2NaCl + H_2O$$

Фактор пересчета диоксида кремния SiO_2 на силикат-ион SiO_3^{2-} — 1,266, на кремний — 0,4674.

Определение кремния в силикатах, нерастворимых в HCl

Выделение кремния в виде диоксида кремния

Ход анализа. Смешивают в платиновом или никелевом тигле тонкорастертую пробу силиката с 4—6-кратным количеством смеси карбонатов калия и натрия (1 : 1). Сначала смесь в тигле нагревают осторожно на пламени газовой горелки, затем смесь плавят 10—20 мин на дутьевой горелке. Сплавление можно считать законченным, если плав в тигле будет жидкоподвижным и прозрачным, выделение пузырьков CO_2 прекращается.

Еще горячий тигель помещают в фарфоровую чашку с водой так, чтобы вода не попадала внутрь тигля. Благодаря резкому охлаждению плав отстает от стенок тигля и легко вываливается в чашку с водой. Внутренние стенки тигля обмывают в чашку разбавленной HCl (1 : 1) и тигель убирают. В чашку добавляют HCl (1 : 1) малыми порциями (по 1—2 мл) до полного растворения плава и прекращения вспенивания. Затем добавляют избыток 5—7 мл HCl (1 : 1) и выпаривают раствор на песчаной бане досуха. Далее ведут определение, как описано выше.

Свободный кремний также может быть определен в виде силиката, если его предварительно сплавить в никелевом тигле с избытком гидроксида натрия NaOH.

Определение кремния в алюминиевых сплавах

Кислотный метод

Ход анализа В фарфоровой чашке вместимостью 200—250 мл под часовым стеклом растворяют 1—2 г сплава в 75—100 мл смеси кислот [200 мл концентрированной HNO_3, 100 мл концентрированной HCl и 600 мл разбавленной H_2SO_4 (1 1)], добавляя ее небольшими порциями По окончании бурной реакции стекло обмывают водой над чашкой и содержимое чашки выпаривают до появления густых белых паров серной кислоты, которым дают выделяться 8—10 мин По охлаждении остаток в чашке смачивают 10 мл концентрированной HCl затем добавляют 150 мл кипящей воды и нагревают до полного растворения солей Нерастворимый остаток сразу же отфильтровывают на фильтр синяя лента и промывают 8—10 раз горячим 2 %-ным раствором HCl и 2—3 раза горячей водой

Фильтрат и промывные воды вторично выпаривают досуха и выдерживают на песчаной бане 2 ч Остаток смачивают 10 мл концентрированной HCl разбавляют горячей водой и фильтруют через тот же фильтр Осадок с фильтром в платиновом тигле сушат, озоляют, не давая фильтру воспламениться и прокаливают при 1000—1100 °С, после охлаждения в эксикаторе взвешивают Остаток в тигле (SiO_2) бывает загрязнен примесями (Fe_2O_3 Al_2O_3, TiO_2, MnO_2 и др) Поэтому его обрабатывают кислотами HF и H_2SO_4 для удаления SiO_2 в виде SiF_4 по уравнению

$$SiO_2 + 4HF = \uparrow SiF_4 + 2H_2O$$

В тигель с остатком добавляют 3—4 капли разбавленной H_2SO_4 (1 1) и 5 мл концентрированной HF Смесь осторожно выпаривают до полного прекращения выделения белых паров H_2SO_4 Остаток снова прокаливают при 1000—1100 °С до постоянной массы Потеря массы соответствует содержанию диоксида кремния SiO_2 Фактор пересчета SiO_2 на кремний — 0,4674 Определяют при содержании кремния выше 1 %

Щелочной метод

Ход анализа В никелевый тигель вместимостью 70—80 мл помещают 0 5—1 г пробы закрывают тигель крышкой и погружают его в чашку с холодной водой Сдвинув крышку тигля, приливают небольшими порциями 20—30 мл 25 %-ного раствора гидроксида натрия

По окончании бурной реакции тигель нагревают на плите и кипятят 15 мин После охлаждения добавляют 20—30 мл воды Раствор переводят в фарфоровую чашку на 200—250 мл, содержащую 90—100 мл смеси кислот (см выше), тигель ополаскивают над чашкой 2—3 раза горячей водой и 2 раза разбавленной HCl (1 1) Раствор выпаривают до появления густых белых паров серной кислоты Далее ведут анализ, как описано в кислотном методе

Для определения поправки на содержание кремния в гидроксиде натрия и других реактивах проводят холостой опыт с реактивами без навески анализируемой пробы

Определение кремния в магниевых сплавах

Выделение в виде диоксида кремния

Ход анализа В фарфоровую чашку вместимостью 250 мл к 1—3 г сплава прибавляют 50 мл воды и 50—100 мл 25 %-ного раствора хлорида аммония, свеженасыщенного бромом, добавляя раствор в чашку

небольшими порциями После прекращения бурной реакции чашку с раствором накрывают часовым стеклом и нагревают до полного растворения сплава Такое растворение предотвращает образование летучих силанов

После охлаждения прибавляют к раствору 75 мл разбавленной H_2SO_4 (1 2), выпаривают до появления паров серной кислоты и после этого нагревают еще 10—15 мин К охлажденным сульфатам в чашку добавляют 200 мл холодной воды и нагревают до растворения солей Выделившийся диоксид кремния отфильтровывают через два фильтра белая лента и промывают сначала 2 % ным горячим раствором HCl, затем горячей водой до исчезновения кислой реакции по метиловому оранжевому Фильтры с осадком в платиновом тигле сушат озоляют, прокаливают при 900 °С и взвешивают

Остаток обрабатывают 2—3 каплями концентрированной H_2SO_4 и 2—3 мл концентрированной HF Смесь выпаривают на плите до прекращения выделения паров H_2SO_4 прокаливают при 900—1000 °С в течение 15—20 мин и после охлаждения взвешивают Разность взвешиваний соответствует содержанию SiO_2 Фактор пересчета диоксида кремния на кремний — 0,4674

Определение кремния в бинарном сплаве алюминий — кремний (до 30—35 % Si)

Выделение в виде кремния

Ход анализа В стакане растворяют 0,25—0 5 г сплава в 30 мл разбавленной HCl (1 1) при нагревании После растворения добавляют воды до ~150 мл, выделившийся остаток элементного кремния отфильтровывают на два фильтра синяя лента и промывают 3—4 раза водой, содержащей 10 мл концентрированной HCl в 1 л Осадок с фильтром помещают в стакан, в котором проводилось растворение, прибавляют 20 мл концентрированной HCl, нагревают, разбавляют водой до 150 мл и снова фильтруют на два фильтра синяя лента, промывают водой с 1 % HCl и 2—3 раза горячей водой Осадок с фильтром помещают в фарфоровый тигель, сушат, озоляют и прокаливают при 700—800 °С Взвешивают элементный кремний

Определение кремния в сплавах медь — никель, алюмель, хромель, мельхиор (1,5—8 % Si)

Выделение в виде диоксида кремния

Ход анализа Растворяют 1—2 г сплава в стакане в 20—30 мл смеси кислот [смесь концентрированных HNO_3 и HCl (1 3)] при нагревании После растворения прибавляют 20—30 мл разбавленной H_2SO_4 (1 1) Раствор выпаривают до выделения паров H_2SO_4 После охлаждения смывают стенки стакана водой и повторяют выпаривание до состояния влажных солей. К охлажденному остатку добавляют 3—5 мл концентрированной HCl, 150—200 мл горячей воды и нагревают смесь до растворения солей Осадок кремнекислоты отфильтровывают через фильтр синяя лента, промывают горячей разбавленной HCl (1 99) до отрицательной реакции промывных вод на медь (Cu^{2+}) с 0,3 % ным раствором гексацианоферрата калия $K_4[Fe(CN)_6]$ и на никель (Ni^{2+}) с 0,1 % ным раствором диметилглиоксима в 10 % ном растворе NaOH Осадок промывают 3—4 раза горячей водой, фильтрат выпаривают до появления паров серной кислоты, далее повторяют рас

творение, фильтрование и прокаливание, как указано выше Оба фильтра с осадками в платиновом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 1000—1050 °С в течение 30—40 мин

Если осадок оксида кремния (IV) оказался темным то его сплавляют с 5 кратным количеством карбоната калия натрия Плав выщелачивают разбавленной H_2SO_4 и далее ведут анализ, как описано выше

Тигель после охлаждения в эксикаторе взвешивают К остатку прибавляют 3—4 капли концентрированной H_2SO_4, 2—3 мл концентрированной HF и осторожно выпаривают досуха Остаток прокаливают при 1000—1050 °С в течение 25 мин После охлаждения в эксикаторе взвешивают По разности взвешиваний находят массу диоксида кремния Фактор пересчета SiO_2 на кремний — 0,4674

Определение кремния в чугунах и сталях

Выделение диоксида кремния хлорнокислотным методом (0,15—3,0 % Si)

Ход анализа Навеску 0 2—2 г чугуна или стали в стакане на 400 мл растворяют при нагревании в 30—50 мл концентрированной HCl После растворения прибавляют по каплям концентрированную HNO_3 до прекращения вспенивания При большом содержании никеля навеску растворяют в смеси концентрированных HCl и HNO_3 (3 1) После растворения навески к раствору прибавляют 50 мл 57 %-ной хлорной кислоты и выпаривают до паров $HClO_4$, которым дают выделяться 15—20 мин После охлаждения прибавляют 100—150 мл горячей воды и нагревают до растворения солей Если растворение солей происходит медленно, прибавляют 15—20 мл концентрированной HCl Осадок быстро отфильтровывают на фильтр белая лента с небольшим количеством фильтробумажной массы, промывают 6—8 раз горячей разбавленной HCl (1 20) и 3—5 раз горячей водой

Фильтрат и промывные воды переводят в стакан в котором производилось осаждение и выпаривают до появления паров $HClO_4$ После охлаждения соли растворяют в 100—150 мл горячей воды и отфильтровывают осадок кремнекислоты через второй фильтр белая лента, промывают, как уже описывалось

Фильтры с осадками помещают в платиновый тигель, сушат, озоляют и прокаливают при 1000—1100 °С до постоянной массы После охлаждения в эксикаторе тигель взвешивают Осадок смачивают 2—3 каплями воды, добавляют 6—7 капель разбавленной H_2SO_4 (1 1) и 5—7 мл концентрированной HF В присутствии в сплаве ниобия и вольфрама количество H_2SO_4 (1 1) увеличивают до 12—15 капель Содержимое тигля выпаривают до прекращения выделения паров серной кислоты Тигель прокаливают при 1000—1100 °С до постоянной массы В присутствии вольфрама осадок прокаливают при температуре не выше 800 °С Разность взвешиваний составляет содержание диоксида кремния SiO_2 Фактор пересчета SiO_2 на кремний — 0,4674

Одновременно проводят холостой опыт со всеми реактивами на содержание кремния

Определение диоксида кремния сернокислотным методом

Ход анализа Растворяют 1—3 г пробы в стакане вместимостью 400 мл в 30—50 мл концентрированной HCl при нагревании После растворения навески добавляют по каплям концентрированную HNO_3 до прекращения вспенивания При большом содержании никеля растворение ведут в 30—50 мл смеси концентрированных HCl и HNO_3 (3 1) По

охлаждении часовое стекло обмывают над стаканом, добавляют 20 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают раствор до появления густых белых паров серной кислоты, дают им выделяться 5—8 мин.

В присутствии в сплаве больших количеств хрома количество H_2SO_4 (1 : 1) увеличивают до 50—60 мл, а время выделения паров H_2SO_4 сокращают до 2—4 мин. После охлаждения прибавляют 20—30 мл концентрированной HCl, через 5 мин добавляют 100—150 мл горячей воды и нагревают при перемешивании до растворения солей.

Осадок кремнекислоты отфильтровывают и промывают, как и в хлорнокислотном методе (см. выше). Фильтрат повторно выпаривают до паров H_2SO_4 для дополнительного выделения кремниевой кислоты. В присутствии вольфрама при обработке осадка H_2SO_4 (1 : 1) ее количество увеличивают до 12—15 капель. Осадок прокаливают при 800 °С.

Определение кремния в ферромолибдене (0,2 % Si и выше)

Выделение диоксида кремния сернокислотным методом

Ход анализа. Растворяют 0,5—2 г пробы в 20—40 мл разбавленной HNO_3 (1 : 1) в стакане на 400 мл при нагревании до полного разложения. По охлаждении прибавляют 20—30 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают раствор до выделения густых белых паров H_2SO_4 в течение 5—8 мин. Далее ведут определение, как описано для чугунов и сталей.

Определение кремния в феррохроме (0,5 % Si и выше)

Выделение диоксида кремния хлорнокислотным методом

Ход анализа. Растворяют 0,3—1 г сплава в смеси 15 мл концентрированной H_2SO_4 и 30 мл воды при нагревании в стакане на 400 мл. После растворения добавляют малыми порциями 3—5 мл концентрированной HNO_3 и кипятят 5—7 мин. Прибавляют 50—60 мл 57 %-ной хлорной кислоты и выпаривают раствор до выделения обильных белых паров $HClO_4$, которым дают выделяться 15—20 мин. После охлаждения прибавляют 100—150 мл горячей воды и нагревают до растворения солей. Если растворение солей происходит замедленно, то прибавляют 25 мл концентрированной HCl и далее ведут анализ, как описано для чугунов и сталей.

Выделение диоксида кремния с применением желатины в качестве коагулятора

Ход анализа. Помещают 0,3—1,0 г феррохрома в никелевый тигель, в котором находится 5 г пероксида натрия Na_2O_2, перемешивают и засыпают сверху еще 1 г пероксида натрия. Тигель помещают в муфельную печь и умеренно нагревают, затем повышают температуру до 650—700 °С и плавят 4—5 мин до получения легкоподвижной массы. По охлаждении тигель помещают в стакан на 500—600 мл, прибавляют 150—200 мл воды и выщелачивают плав при комнатной температуре. Тигель обмывают над стаканом горячей водой, затем 2—3 раза разбавленной HCl (1 : 1) и снова 3—4 раза горячей водой. К раствору добавляют 40 мл концентрированной HCl и выпаривают до получения влажных солей. По охлаждении прибавляют 15—20 мл концентриро-

ванной HCl, при энергичном перемешивании добавляют 2 мл раствора желатины (10 г/л), снова перемешивают и через 1—2 мин добавляют еще 2 мл раствора желатины, хорошо перемешивают и оставляют на 10—15 мин. Раствор разбавляют нагретой водой (50—60 °С, не выше) до объема 70—80 мл, перемешивают и дают осадку отстояться. Осадок кремниевой кислоты отфильтровывают на фильтр белая лента с небольшим количеством фильтробумажной массы, промывают 6—8 раз разбавленной HCl (1 : 20), нагретой до 60—70 °С, затем 3—4 раза горячей водой. Фильтр с осадком сохраняют.

В фильтрате проводят повторное выделение кремниевой кислоты. К раствору, нагретому до кипения, добавляют 10—15 мл концентрированной HNO_3 для разрушения органических веществ и выпаривают досуха. К сухому остатку добавляют 10 мл концентрированной HCl и вновь выпаривают досуха. Выпаривание снова повторяют. Далее выпаривают до состояния влажных солей, выделяют кремнекислоту с желатиной, фильтруют и промывают осадок, как описано выше.

Фильтры с осадками кремниевой кислоты помещают в платиновый тигель и далее ведут анализ, как в чугунах и сталях.

Реактив

Желатина. Раствор 10 г/л. Помещают 1 г желатины в стакан на 300 мл, прибавляют 30—40 мл воды и оставляют на 1 ч для набухания без подогревания, периодически перемешивая стеклянной палочкой. Затем стакан помещают в горячую воду и при перемешивании нагревают до полного растворения желатины, разбавляют до 100 мл водой и перемешивают. Для консервации перед нагреванием добавляют 0,05 г салициловой кислоты или 0,1 г хлорида ртути (II) $HgCl_2$ на 100 мл раствора. Раствор устойчив 1—2 мес. Если при взбалтывании он не дает устойчивой пены, то он не пригоден.

Определение кремния в феррованадии

Выделение диоксида кремния сернокислотным методом

Ход анализа. Растворяют 1 г феррованадия в 20 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 4) и 5 мл концентрированной HNO_3 в стакане вместимостью 400 мл, накрытым часовым стеклом, при нагревании. Далее ведут определение, как в чугуне или стали.

Выделение диоксида кремния солянокислотным методом

Ход анализа. Растворяют 1 г феррованадия в 10 мл концентрированной HCl и 5 мл HNO_3 в стакане на 400 мл, накрытом часовым стеклом, при нагревании. Далее ведут определение, как в чугуне или стали.

Определение кремния в ферроборе (от 1 до 35 % Si)

Выделение диоксида кремния сернокислотным методом

Ход анализа. Растворяют 0,5—1 г ферробора в 40 мл смеси концентрированных кислот HCl и HNO_3 (3 : 1) в стакане вместимостью 300 мл. После растворения прибавляют 40 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают до паров H_2SO_4. После охлаждения добавляют 10—20 мл концентрированной HCl и нагревают до растворения солей, не допуская кипения. Добавляют 100 мл горячей воды и снова нагревают до полного растворения солей. Осадок кремниевой кислоты вместе с нерастворимым остатком отфильтровывают на фильтр белая лента с фильтробумажной массой, собирая фильтрат в стакан на 400 мл. Оса

док на фильтре промывают 3—4 раза разбавленной HCl (1 20) и 5—6 раз водой Фильтрат сохраняют Фильтр с осадком в платиновом тигле сушат, озоляют и сплавляют с 3 г карбоната натрия при 1000 °С в течение 20 мин Плав выщелачивают в небольшом объеме разбавленной HCl (1 1) и полученный раствор присоединяют к основному фильтрату Раствор выпаривают до паров H_2SO_4, которым дают выделяться 5—8 мин После охлаждения добавляют 10—20 мл концентрированной HCl и растворяют соли при нагревании, прибавляют 100—150 мл теплой воды и нагревают при перемешивании до полного растворения

Выделившуюся кремнекислоту отфильтровывают на фильтр белая лента с фильтробумажной массой, промывают 6—8 раз горячей разбавленной HCl (1 20), затем 3—4 раза горячей водой Фильтр с осадком сохраняют Фильтрат выпаривают до 150—200 мл и осаждают сумму гидроксидов металлов аммиаком (1 1), добавляя его до появления устойчивого запаха, кипятят в течение 2—3 мин и отфильтровывают через фильтр белая лента Осадок промывают 6—8 раз теплым раствором аммиака (20 г/л), затем растворяют на фильтре в 30 мл горячей разбавленной HCl (1 1) и промывают фильтр 10—12 раз горячей водой Фильтр сохраняют К фильтрату добавляют 20 мл разбавленной H_2SO_4 (1 1) и выпаривают до паров H_2SO_4 После охлаждения соли растворяют в 20 мл концентрированной HCl при нагревании, добавляют 50 мл горячей воды и нагревают до полного растворения солей К раствору добавляют при перемешивании 10 мл 1 %-ного раствора желатины и оставляют на 30 мин в теплом месте, периодически перемешивая раствор Затем добавляют 50 мл горячей воды и отфильтровывают осадок через фильтр белая лента с фильтробумажной массой Осадок промывают на фильтре 6—8 раз разбавленной HCl (1 20) и 3—4 раза горячей водой Фильтры с осадками кремниевой кислоты в платиновом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 500—600 °С После охлаждения осадок смачивают 2—3 каплями разбавленной HCl (1 1), добавляют 5 мл метанола и осторожно выпаривают досуха для отгонки бора в виде борнометилового эфира Обработку метанолом повторяют еще 4—5 раз Высушенный остаток прокаливают при 1000 °С до постоянной массы После охлаждения в эксикаторе тигель с осадком взвешивают Смачивают осадок в тигле 2—3 каплями воды, добавляют 6—7 капель разбавленной H_2SO_4 (1 1) и 5—7 мл концентрированной HF Выпаривают до удаления паров H_2SO_4, прокаливают при 1000 °С до постоянной массы Разность взвешиваний составляет содержание диоксида кремния Фактор пересчета SiO_2 на кремний — 0 4674 Для определения поправки на содержание кремния в реактивах проводят холостой опыт

Определение кремния в ферромарганце

Выделение диоксида кремния сернокислотным методом

Проводится как в чугунах и сталях

Определение диоксида кремния в шлаке

Выделение диоксида кремния сернокислотным методом

Ход анализа Смачивают 0,2 г основного шлака 5 мл воды, добавляют 10 мл разбавленной HCl (1 1) и размешивают содержимое стакана стеклянной палочкой чтобы не было слипшихся комочков и приставания шлака ко дну стакана Накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на песчаной бане до полного растворения шлака К раствору

добавляют 2—3 мл концентрированной HNO_3 или 2—3 мл 10 %-ного раствора пероксида водорода H_2O_2 и продолжают нагревание.

Если шлак кислый, то 0,2 г его смешивают с 1,5—2 г карбоната натрия Na_2CO_3 в платиновом тигле, накрывают крышкой и сплавляют при 800—850 °С в течение 30—40 мин. Сплавление ведут до получения жидкого однородного подвижного плава. После охлаждения выщелачивают плав 40—50 мл горячей воды, обмывая ею крышку и стенки тигля, в стакан вместимостью 150—200 мл. Накрыв стакан часовым стеклом, добавляют в него через носик, небольшими порциями (по 1,5—2 мл) разбавленную HCl (1:1) до полного растворения плава (прекращения выделения пузырьков CO_2). Затем прибавляют еще 5—7 мл HCl (1:1).

Солянокислый раствор, полученный тем или иным способом, выпаривают на песчаной бане досуха. Сухой остаток не должен иметь желтой окраски и издавать запах HCl. Его растирают стеклянной палочкой, не касаясь ею дна стакана, добавляют 5 мл (при сплавлении с карбонатом натрия — 10 мл) концентрированной HCl и вторично выпаривают досуха. Стакан закрывают часовым стеклом и выдерживают на песчаной бане при 120—130 °С в течение 30—40 мин (при сплавлении с Na_2CO_3 — 1 ч). После охлаждения к сухому остатку добавляют 5 мл концентрированной HCl, накрывают часовым стеклом и оставляют на 4—6 мин. Затем добавляют 50 мл горячей воды, 5—8 мл 1 %-ного раствора желатины, размешивают стеклянной палочкой и умеренно нагревают 5—8 мин. Прекратив нагревание, дают осадку отстояться и тут же, не взмучивая его, отфильтровывают через фильтр «белая лента». Осадок промывают в стакане декантацией горячей разбавленной HCl (1:10) порциями по 3—5 мл 3 раза, затем переносят его на фильтр с применением горячей HCl (1:1). Остатки осадка со стенок и дна стакана очищают кусочком фильтра и присоединяют к осадку. На фильтре осадок промывают 3—4 раза горячей HCl (1:10) до отрицательной реакции промывной жидкости на ион Fe^{3+} с раствором роданида аммония, затем промывают 3—4 раза горячей водой. Осадок с фильтром в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 1000—1100 °С в течение 25—30 мин (до постоянной массы). Взвешивают диоксид кремния. Фактор пересчета SiO_2 на кремний — 0,4674.

ЛАНТАН

Определение La^{3+} в растворе

Осаждение аммиаком

Ход анализа. В растворе пробы устанавливают pH 8,5—9 добавлением аммиака (1:1). Лантан La^{3+} при этом выпадает в осадок в виде $La(OH)_3$. После короткого нагревания осадок отфильтровывают на фильтр «красная лента» и промывают горячей водой, сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают при 1000 °С. Взвешивают триоксид лантана La_2O_3.

Уравнения реакций:

$$La(NO_3)_3 + 3NH_4OH = La(OH)_3 + 3NH_4NO_3,$$

$$2La(OH)_3 = La_2O_3 + 3H_2O$$

Фактор пересчета триоксида лантана на лантан — 0,8527.

Осаждение оксалатом

Ход анализа К нейтральному раствору пробы, нагретому до кипения, добавляют насыщенный раствор щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Выпавший осадок оксалата лантана $La_2(C_2O_4)_3$ можно прокалить до основного карбоната $La_2O_2CO_3$ или до триоксида лантана La_2O_3

Для получения основного карбоната лантана осадок отфильтровывают через фарфоровый фильтрующий тигель № 3 и промывают горячей водой. Тигель с осадком просушивают в сушильном шкафу, затем осторожно прокаливают в муфельной печи 30 мин при 500 °С, поставив тигель в фарфоровую чашку. Осадок должен быть чисто белым. После охлаждения в эксикаторе взвешивают $La_2O_2CO_3$. Фактор пересчета на лантан — 0,7201

Чтобы получить весовую форму в виде триоксида лантана, осадок отфильтровывают на фильтр красная лента и промывают горячей водой. В фарфоровом тигле осадок с фильтром сушат, озоляют и прокаливают при 1000 °С короткое время. Для этого после озоления тигель помещают в разогретую муфельную печь. После охлаждения в эксикаторе взвешивают триоксид лантана. Фактор пересчета на лантан — 0,8527

Уравнения реакций

$$2La(NO_3)_3 + 3H_2C_2O_4 = La_2(C_2O_4)_3 + 6HNO_3,$$

$$La_2(C_2O_4)_3 = La_2O_2CO_3 + 3CO + 2CO_2,$$

$$La_2(C_2O_4)_3 = La_2O_3 + 3CO + 3CO_2$$

ЛИТИЙ

Определение Li^+ в растворе

Определение в виде сульфата

Ход анализа Раствор пробы в фарфоровой чашке выпаривают досуха и смачивают небольшим объемом воды. Добавляют к раствору 1—2 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до прекращения выделения белых паров H_2SO_4. После охлаждения смачивают остаток концентрированной H_2SO_4 и добавляют немного сухого сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$, чтобы избежать образование пиросульфата лития. Смесь выпаривают до прекращения выделения паров H_2SO_4, затем прокаливают при 400—500 °С до постоянной массы. Взвешивают сульфат лития $LiSO_4$. Уравнение реакции

$$2LiCl + H_2SO_4 = Li_2SO_4 + 2HCl$$

Фактор пересчета сульфата лития на литий — 0,1263, на оксид лития Li_2O — 0,2718

Осаждение в виде алюмината лития

Ход анализа В растворе пробы устанавливают pH ~ 3 добавлением 1 н раствора HCl и добавляют раствор алюмокалиевых квасцов (40 мл на 10 мг лития). Доводят pH до 12,6 (1 н раствором NaOH). Выпавший осадок $2Li_2O \cdot 5Al_2O_3$ отфильтровывают на фильтр белая лента и промывают холодной водой. Фильтр с осадком в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 600 °С до постоянной массы. Взвешивают алюминат лития $2Li_2O \cdot 5Al_2O_3$. Фактор пересчета на литий — 0,04873

Реактив

Раствор алюмокалиевых квасцов. Растворяют 50 г алюмокалиевых квасцов $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ в 900 мл воды и при

охлаждении в водяной бане добавляют раствор 20 г NaOH в 30 мл воды. Образующийся осадок должен полностью раствориться. Реактив оставляют на ночь и фильтруют, pH раствора должен быть 12,6.

Определение лития в силикатах

Выделение лития в виде сульфата

Ход анализа. Смачивают водой 0,5 г тонко растертого силиката в платиновой чашке, прибавляют 5—10 мл концентрированной HF, перемешивают платиновым шпателем или проволочкой и нагревают до полного разложения силиката. Раствор выпаривают на песчаной бане, к сухому остатку добавляют 30—40 мл горячей воды, 5—8 капель 1 %-ного раствора фенолфталеина и при постоянном размешивании добавляют небольшими порциями свежепрокаленный оксид кальция до появления устойчивого розового окрашивания. Каждую новую порцию CaO добавляют после растворения предыдущей. К раствору прибавляют еще избыток 0,4—0,5 г CaO, чашку накрывают часовым стеклом и выдерживают на водяной бане ~2 ч, часто перемешивая и поддерживая постоянный объем раствора добавлением воды.

Прибавляют в чашку фильтобумажной массы, перемешивают и фильтруют через фильтр белая лента, следя за тем, чтобы фильтрат был прозрачным. Промывают осадок на фильтре 7—8 раз горячим 0,05 %-ным раствором гидроксида кальция $Ca(OH)_2$. Фильтрат с промывными водами нагревают и прибавляют 3—4 мл насыщенного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 для осаждения ионов Ca^{2+}. Смесь кипятят 5 мин, фильтруют через фильтр синяя лента в платиновую чашку, осадок на фильтре промывают горячей водой, выпаривают фильтрат досуха на песчаной бане и прокаливают осадок для удаления солей аммония. Остаток растворяют в 1—3 мл горячей воды, прибавляют 0,5—1 мл насыщенного раствора оксалата аммония и выдерживают на водяной бане 1 ч при 50—60 °С. Осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента и промывают горячей водой. Фильтрат выпаривают досуха в платиновой чашке, обрабатывают несколькими каплями концентрированной HCl и выпаривают досуха, хорошо просушивая. Обработку соляной кислотой с высушиванием повторяют еще 2—3 раза. В остатке находится сумма хлоридов щелочных металлов.

Сухой остаток в чашке растирают сплюснутой стеклянной палочкой, добавляют 25 мл обезвоженного ацетона, перемешивают, дают осесть нерастворимому остатку и декантируют раствор через сухой фильтр синяя лента, собирая фильтрат в платиновую чашку. Обработку ацетоном и декантацию повторяют еще 2—3 раза для полноты извлечения лития LiCl.

Фильтрат выпаривают на теплой водяной бане, остаток просушивают на песчаной бане, прибавляют к нему несколько капель концентрированной H_2SO_4, выпаривают досуха и прокаливают до полного удаления H_2SO_4. Взвешивают сульфат лития. Фактор пересчета Li_2SO_4 на 2Li — 0,1262, на Li_2O — 0,2718.

МАГНИЙ

Определение Mg^{2+} в растворе

Осаждение гидрофосфатом аммония

Ход анализа. 1. Раствор пробы разбавляют до ~150 мл водой и добавляют несколько капель разбавленной HCl (1 : 1). Добавляют 3 г сухого

хлорида аммония NH_4Cl и 2 г гидрофосфата аммония $(NH_4)_2HPO_4$ и нагревают до кипения. Добавляют 2 капли 1 %-ного этанольного (70 : 30) раствора фенолфталеина и затем при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой (не касаясь стенок стакана) добавляют по каплям аммиак (1 : 5) до появления первой мути. Затем хорошо перемешивают без добавления аммиака 30—60 с до образования кристаллического осадка. Далее добавляют аммиак по каплям до появления розового окрашивания индикатора. После охлаждения добавляют еще 25 мл концентрированного аммиака, перемешивают и оставляют на 1—3 ч. Осадок отфильтровывают на фильтр белая лента и промывают 2 %-ным раствором аммиака с добавлением нитрата аммония NH_4NO_3. Осадок с фильтром сушат, озоляют и прокаливают при постепенном повышении температуры до 1100 °C. Взвешивают пирофосфат магния $Mg_2P_2O_7$.

Уравнения реакций:

$$MgCl_2 + (NH_4)_2HPO_4 + NH_4OH = Mg(NH_4)PO_4 +$$

$$+ 2NH_4Cl + H_2O,$$

$$2Mg(NH_4)PO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

Фактор пересчета $Mg_2P_2O_7$ на $2Mg$ — 0,2185.

Определению не мешают только щелочные металлы, все другие мешают. Избыток ионов NH_4^+ не способствует осаждению, поскольку в слабощелочной среде фосфат-ион находится в виде HPO_4^{2-}. Избыток ионов OH^- ведет к образованию $Mg_3(PO_4)_2$. Поэтому осадку вначале дают формироваться почти в нейтральной среде, а позднее понижают растворимость осадка добавлением аммиака. Большой избыток $(NH_4)_2HPO_4$ ведет к соосаждению фосфата аммония.

2. Для сокращения времени работы и увеличения фактора пересчета можно использовать осаждаемую форму в качестве весовой. Осаждение ведут по п. 1. После промывания осадка на стеклянном фильтрующем тигле № 4, его сушат при 110 °C до постоянной массы. Взвешивают фосфат магний-аммония состава $Mg(NH_4)HPO_4 \cdot 6H_2O$. Фактор пересчета на Mg — 0,09909.

Осадок на фильтре можно промыть 3 раза ацетоном и просушить 10 мин в вакуум-эксикаторе. Осадок при этом сохраняет свой состав $Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$.

Определение в виде оксида магния MgO

Соли летучих кислот [$MgCO_3$, $Mg(NO_3)_2$], а также органических кислот прокаливают во взвешенном фарфоровом тигле при 900—1000 °C до постоянной массы. Взвешивают оксид магния MgO.

Уравнение реакции:

$$MgCO_3 = MgO + CO_2$$

Фактор пересчета оксида магния на магний — 0,6032.

Определение в виде сульфата магния

Ход анализа. Раствор пробы выпаривают досуха и смачивают остаток малым объемом воды. Добавляют 1—2 мл концентрированной H_2SO_4 и снова выпаривают до прекращения выделения паров H_2SO_4. После охлаждения смачивают остаток концентрированной H_2SO_4 и снова выпаривают досуха, затем прокаливают при 500—600 °C. Взвешивают сульфат магния $MgSO_4$. Фактор пересчета сульфата магния на магний — 0,2020.

Уравнение реакции:

$$MgCl_2 + H_2SO_4 = MgSO_4 + 2HCl$$

Осаждение о оксихинолином

Ход анализа В аммиачной среде Раствор пробы должен содержать достаточное количество солей аммония К раствору добавляют несколько миллилитров концентрированного аммиака После нагревания до 60—70 °C проводят осаждение 3 %-ным этанольным раствором (или в ацетоне) *о*-оксихинолина Нагревают до кипения, при этом раствор над осадком должен быть желтым от избытка осадителя После оседания осадка горячий раствор отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 промывают горячей водой, содержащей немного аммиака Осадок сушат при 100—105 °C в течение 2—4 ч Взвешивают оксинат магния $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$

Высушивание при 130—140 °C в течение 4—8 ч ведет к получению безводного оксината магния Нагревание выше 140 °C ведет к частичному разложению оксината Осадок можно отфильтровать на фильтр красная лента, затем в фарфоровом тигле подсушить, добавить к нему 2—3 г щавелевой кислоты, медленно озолить и прокалить при 900—1000 °C до оксида магния MgO Можно осадок после промывания растворить в 2 н раствора HCl и определять Mg^{2+} броматометрически

Фактор пересчета оксината магния $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$ на магний — 0,06975, оксината безводного $Mg(C_9H_6ON)_2$ — 0,07779, оксида магния — 0,6032 1 мл 0 1 н раствора бромата калия $KBrO_3$ соответствует 0 3040 мг магния

В щелочной среде NaOH На каждые 100 мл раствора пробы добавляют 3 г ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и 15—20 мл 2 н раствора NaOH Добавляют на холоду незначительный избыток 2 %-ного раствора *о*-оксихинолина в этаноле Затем смесь нагревают, дают осадку отстояться, фильтруют, и далее ведут определение по п 1

В ацетатной среде Для определения малых количеств Mg^{2+} добавляют к 10 мл раствора пробы, содержащей 10—15 мг Mg^{2+}, 10 мл 2 н раствора CH_3COOH, 10 мл 0,5 н раствора NH_4Cl, 30 мл 1,7 М раствора этаноламина, 20 мл воды и 80 мл ацетона Осаждают Mg^{2+} 10 мл свежеприготовленного 2 %-ного раствора *о*-оксихинолина в ацетоне Смесь выдерживают 3 ч на водяной бане при 65—70 °C Теплый раствор фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают 1 %-ным раствором ацетата аммония Сушат при 100—105 °C в течение 2 ч Взвешивают оксинат магния $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$ Можно получить и другую массовую форму по п 1 Этой методикой отделяют Mg^{2+} от Na^+, K^+ и Ba^{2+}

Определение магния в алюминиевых сплавах

Осаждение гидрофосфатом натрия

Ход анализа К 1—3 г пробы в стакане на 500 мл под часовым стеклом добавляют 25—75 мл (в соответствии с навеской) 25 %-ного раствора NaOH После замедления реакции растворения содержимое стакана нагревают до прекращения выделения пузырьков водорода Нерастворившемуся остатку дают отстояться затем его отфильтровывают и промывают на фильтре 6—8 раз горячим 1 %-ным раствором NaOH

Осадок растворяют на фильтре в смеси кислот [30 мл HCl (1 1) и 5 мл концентрированной HNO_3], собирая фильтрат в стакан вместимостью 200 мл Фильтр промывают горячей смесью кислот, затем 3 раза горячей водой Раствор выпаривают почти досуха После охлажде-

ния осторожно добавляют 15 мл концентрированной HCl Затем через 2—3 мин прибавляют 100 мл горячей воды и нагревают до полного растворения солей

Выделившиеся осадок кремниевой кислоты отфильтровывают на фильтр белая лента и промывают 5—6 раз горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в стакан на 400 мл К фильтрату объемом ~100 мл добавляют 100 мл бромной воды или 20 %-ного раствора персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ Через 10 мин раствор нейтрализуют концентрированным аммиаком до запаха и кипятят 1—3 мин Осадок полуторных оксидов отфильтровывают через фильтр красная лента и промывают на фильтре 5 раз горячей водой

Осадок на фильтре растворяют в 10 мл концентрированной HCl, промывают фильтр 5 раз горячей водой К фильтрату с промывными водами, объемом ~100 мл, добавляют 5 мл бромной воды и нейтрализуют концентрированным аммиаком до запаха После кипячения в течение 1—3 мин осадок полуторных оксидов отфильтровывают и промывают 5 раз горячей водой Осадок оксидов после переосаждения выбрасывают

Фильтрат нейтрализуют по каплям концентрированной HCl до слабокислой реакции по бумажке конго и выпаривают до ~100 мл *Добавляют 10 мл насыщенного раствора оксалата аммония* $(NH_4)_2C_2O_4$ и 50 мин выдерживают на кипящей водяной бане Если выпал осадок оксалата кальция, то его отфильтровывают и промывают 5 раз 0,1 %-ным холодным раствором оксалата аммония

К фильтрату после отделения Ca^{2+} добавляют 3 мл разбавленной HCl (1 1), затем 5 мл 25 %-ного раствора лимонной или винной кислоты, 20 мл 10 %-ного раствора гидрофосфата аммония $(NH_4)_2HPO_4$ и при перемешивании стеклянной палочкой (не касаясь стенок и дна стакана) добавляют по каплям концентрированный аммиак до появления устойчивого запаха и перемешивают еще 2—3 мин Прибавляют еще 10 мл аммиака, перемешивают 2—3 мин и оставляют на 1—2 ч (лучше на ночь) Осадок гидрофосфата магния отфильтровывают через фильтр белая лента с фильтробумажной массой и промывают на фильтре 8—10 раз 2,5 %-ным раствором аммиака Фильтр с осадком в фарфоровом тигле сушат, озоляют, не допуская воспламенения, и прокаливают при 1100 °С до постоянной массы После охлаждения в эксикаторе взвешивают пирофосфат магния Фактор пересчета $Mg_2P_2O_7$ на магний — 0,2185

Прокаленный осадок проверяют на присутствие марганца Для этого осадок в тигле растворяют в смеси кислот при нагревании (смесь 50 мл воды, 100 мл концентрированной H_2SO_4 и 100 мл концентрированной HNO_3) Марганец определяют объемным персульфатным методом и пересчитывают его на пирофосфат марганца $Mn_2P_2O_7$ умножением на фактор 2,583 Полученное количество пирофосфата марганца (г) вычитают из массы пирофосфата магния (г)

МАРГАНЕЦ

Определение Mn^{2+} в растворе

Осаждение гидрофосфатом аммония

Ход анализа К слабокислому раствору пробы добавляют 2 г сухого хлорида аммония NH_4Cl и небольшой избыток гидрофосфата аммония $(NH_4)_2HPO_4$ После нагревания до кипения проводят осаждение добавлением аммиака (1 1) по каплям до посинения лакмусовой бумажки

Нагревают на водяной бане 1 ч пока осадок не станет кристаллическим с шелковистым блеском После охлаждения осадок отфильтровывают через фильтр белая лента промывают холодной водой с аммиаком (1 100) Осадок с фильтром сушат в фарфоровом тигле озоляют и прокаливают при 900 °С до пирофосфата марганца

Уравнения реакций

$$MnSO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + NH_4OH = Mn(NH_4)PO_4 +$$

$$+ (NH_4)_2SO_4 + H_2O,$$

$$2Mn(NH_4)PO_4 = Mn_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

Фактор пересчета $Mn_2P_2O_7$ на марганец — 0 3871

Осадок $Mn(NH_4)PO_4$ можно отфильтровать через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промыть сначала 1 % ным раствором реактива, затем 3 раза 60 % ным этанолом и наконец, эфиром Сушат в вакуум эксикаторе Взвешивают $Mn(NH_4)PO_4 \cdot H_2O$ Фактор пересчета на марганец — 0,2954

Методика дает безупречные результаты Не мешают щелочные металлы, все другие мешают

Осаждение пиридин роданидом

Ход анализа К нейтральному раствору пробы добавляют на холоду 1,5 г роданида аммония NH_4SCN и 4 мл пиридина (Py) C_5H_5N Хорошо перемешивают, дают отстояться в течение 2—3 мин, затем осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 Промывание ведут в следующем порядке сначала 92 мл воды с 8 мл Py и 2 г NH_4SCN, затем смесью 15 мл этанола и 75 мл воды с 10 мл Py и 0,5 г NH_4SCN, после этого 10 мл абсолютного этанола с 1,5 мл Py и наконец, 15 мл эфира с двумя каплями Py Этими жидкостями промывают по 3—5 раз порциями по 2 мл приливая следующую порцию после отсасывания предыдущей После промывания осадок сушат 15 мин в вакуум эксикаторе

Взвешивают пиридин роданидный комплекс марганца $(MnPy_4)(SCN)_2$

Уравнение реакции

$$MnSO_4 + 2NH_4SCN + 4Py = (MnPy_4)(SCN)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

Фактор пересчета пиридин роданида марганца на марганец—0,1127 Мешает ацетат аммония, другие соли аммония не мешают

Осаждение о оксихинолином

Ход анализа К раствору пробы добавляют 2 г сухого ацетата аммония CH_3COONH_4 на 50 мг Mn^{2+}, несколько капель 6 % ной сернистой кислоты H_2SO_3 или 0,2 г гидроксиламина солянокислого $NH_2OH \cdot HCl$ Добавляют аммиак (1 1) по каплям до слабощелочной реакции по фенолфталеину Розовую окраску раствора устраняют добавлением по каплям CH_3COOH (1 1) После нагревания до 60—70 °С добавляют избыток 3 % ного этанольного раствора *о* оксихинолина Смесь нагревают до кипения и выдерживают на водяной бане 10—15 мин Фильтруют через фильтр красная лента и промывают горячей водой Осадок в фарфоровом тигле сушат, засыпают 2 г щавелевой кислоты, озоляют и прокаливают при 1000 °С до оксида марганца $Mn_3O_4(2MnO \cdot MnO_2)$ Фактор пересчета Mn_3O_4 на марганец — 0,7203

Осадок оксихинолята можно растворить в 2 н HCl и определить Mn^{2+} броматометрически 1 мл 0 1 н раствора $KBrO_3$ соответствует 0 6867 мг Mn^{2+}

Если исходный раствор содержит минеральную кислоту, то к раствору добавляют избыток 3 %-ного ацетатного раствора *о*-оксихинолина, затем нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до явного запаха и далее ведут анализ, как описано выше.

МЕДЬ

Определение Cu^{2+} в растворе

Осаждение роданидом

Ход анализа. К 100 мл слабокислого или нейтрального раствора пробы добавляют 5—6 %-ный раствор сернистой кислоты H_2SO_3 по 20 мл на 100 мг Cu^{2+}. Нейтрализуют раствор по каплям 2 н. раствором аммиака до появления мути, которую растворяют добавлением по каплям 5—6 %-ной H_2SO_3.

Для осаждения 100 мг Cu^{2+} добавляют 20 мл 0,1 н. раствора роданида аммония или калия из бюретки, перемешивая смесь после осаждения еще 5 мин. Через 2—3 ч осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4 и промывают 3—4 раза холодной водой. Сушат осадок роданида меди (I) CuSCN при 120 °C.

Уравнение реакции:

$$2Cu(NO_3)_2 + 4KSCN = 2CuSCN + (SCN)_2 + 4KNO_3$$

Фактор пересчета CuSCN на медь — 0,5224. Для ускорения высушивания осадок на фильтре можно промыть метанолом. Если осаждение проводят в кислой среде (без нейтрализации аммиаком), то осадок оставляют стоять на ночь. В присутствии Sb^{3+}, Sn^{2+} и Bi^{3+} добавляют 1—2 г винной кислоты, чтобы избежать гидролиза и осаждения гидроксидов этих металлов. Не мешают Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} и As (III и V). Мешают Ag^+, Hg^+, Se (IV), Te (IV) и Pt^{2+}.

Осаждение тиомочевиной

Ход анализа. К 100 мл слабокислого раствора с 20—30 мг Cu^{2+} добавляют на холоду 20 мл 0,5 н. раствора тиомочевины $(NH_2)_2CS$ (молекулярная масса 76,12). При сильном взбалтывании по каплям добавляют 20 мл 0,5 н. раствора NaOH и оставляют на 5 мин при частом помешивании. Для образования сульфида CuS раствор нагревают до кипения. Горячий раствор быстро фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3. Тут же промывают водой и сушат осадок при 110 °C до постоянной массы. Взвешивают сульфид меди CuS.

Уравнение реакции:

$$CuSO_4 + (NH_2)_2CS = CuS + NH_2CN + H_2SO_4$$

Фактор пересчета сульфида меди CuS на медь — 0,6648.

Определение можно закончить ацидиметрически. Для этого после добавления тиомочевины на холоду раствор нейтрализуют 0,1 н. раствором NaOH по метиловому оранжевому и добавляют избыток точно 25,0 мл 0,1 н. раствора NaOH. После отфильтровывания осадка фильтрат и промывные воды титруют обратно 0,1 н. раствором HCl. 1 мл 0,1 н. раствора NaOH соответствует 3,1785 мг меди.

Определению мешают Ni^{2+} и Zn^{2+}. Титрование можно проводить только в присутствии слабых кислот, в противном случае переход окраски индикатора будет не выразительным.

Осаждение о-оксихинолином

Ход анализа. К 100 мл раствора пробы добавляют 3 г ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и 10—20 мл ледяной уксусной кислоты. Осаждают

Cu^{2+} при 50—60 °С добавлением по каплям 2 %-ного этанольного раствора *о*-оксихинолина в небольшом избытке. Смесь нагревают до 80—90 °С и горячий раствор фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают горячей водой, затем — холодной. Осадок сушат при 110 °С и взвешивают оксинат меди. Фактор пересчета $Cu(C_9H_6ON)_2$ на медь — 0,1806. Этой методикой отделяют медь от Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, As (III и V) и Pd^{2+}.

Для определения малых количеств Cu^{2+} (>10 мг) к 50 мл раствора пробы добавляют 100 мл ацетона и 3 мл хлороформа. Нагревают смесь на водяной бане до 65 °С, добавляют 4 мл 3 %-ного ацетатного раствора *о*-оксихинолина и 20 мл 4 М раствора ацетата аммония. Выдерживают 4 ч на водяной бане при 65 °С. Далее фильтруют, промывают и сушат, как описано выше.

Для отделения от Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, As (V), Sn (IV), Bi^{3+} и Pb^{2+} осаждение проводят в щелочной среде NaOH в присутствии тартрата. К кислому раствору пробы добавляют 3—5 г винной кислоты и нейтрализуют по фенолфталеину 20 %-ным раствором NaOH по каплям до появления розового окрашивания, разбавляют до 100 мл водой. На холоду добавляют 3 %-ный этанольный раствор *о*-оксихинолина в незначительном избытке, раствор над осадком должен стать желтым. Нагревают смесь до 60—70 °С и после охлаждения фильтруют, затем промывают теплым 1 %-ным раствором ацетата натрия. Далее определение ведут, как описано выше. Мешают Zn^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+} и Mg^{2+}.

Осаждение тионалидом

Ход анализа. Нагревают раствор пробы до 80—85 °С и проводят осаждение шестикратным количеством 1 %-ного раствора тионалида в этаноле или в ледяной уксусной кислоте. На 20 мг Cu^{2+} в 150 мл раствора расходуют ~20 мл раствора тионалида. При осаждении кислотность раствора по H_2SO_4 или HNO_3 должна быть 0,05—0,1 н. Смесь нагревают и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают горячей водой без кислот. Во время фильтрования и промывания осадок на фильтре не отсасывают досуха. Осадок тионалидата меди $Cu(C_{12}H_{10}ONS)_2 \cdot H_2O$ высушивают при 105 °С до постоянной массы. Фактор пересчета на медь — 0,1236.

Следует избегать больших количеств хлоридов.

Определение может быть закончено иодометрически. Для этого промытый осадок на фильтре растворяют в смеси 50 мл ледяной уксусной кислоты с 4—5 мл 5 н. раствора H_2SO_4. К раствору добавляют 0,1 г иодида калия KI, 10 мл 1 н. раствора NH_4SCN, избыток 0,02 н. раствора иода, разбавляют водой и титруют избыток иода 0,02 н. раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ в присутствии 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала до исчезновения синего окрашивания. 1 мл 0,02 н. раствора иода соответствует 1,272 мг меди.

Этой методикой отделяют Cu^{2+} от Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} и Tl^{+}. Окислители (Fe^{3+} и др.) должны быть восстановлены. Ион Cl^- отгоняют предварительно выпариванием с H_2SO_4 до паров, так как хлориды восстанавливают Cu^{2+} до Cu^+ и ведут к образованию Cu_2Cl_2.

Осаждение купроном (бензоиноксимом)

Ход анализа. К нейтральному и не содержащему солей аммония раствору пробы добавляют разбавленный аммиак (1 : 1) до появления явного голубого окрашивания аммиачного комплекса меди. Нагревают до кипения и добавляют по каплям 2 %-ный этанольный раствор купрона. Добавление раствора продолжают до исчезновения голубого

окрашивания. Образовавшийся тяжелый зеленый осадок купроната меди $Cu(C_{14}H_{11}O_2N)$ отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают горячим разбавленным аммиаком (1 : 100), а затем горячей водой. Поскольку осадок аморфный, то он плохо отмывается от остатков осадителя. Поэтому промытый осадок с тиглем сушат при 105—115 °С, промывают теплым этанолом, затем теплой водой. Снова сушат при 105—115 °С осадок, свободный от остатков осадителя, и взвешивают. Осадок нерастворим в воде, этаноле, уксусной кислоте, растворах винной кислоты и разбавленном аммиаке, растворим в минеральных кислотах и частично в концентрированном аммиаке. Фактор пересчета купроната меди $Cu(C_{14}H_{11}O_2N)$ на медь — 0,2200.

В присутствии Ni^{2+} осаждение ведут с добавлением винной кислоты; для отделения от Al^{3+} и Pb^{2+} добавляют Сегнетову соль.

Осаждение хинальдиновой кислотой

Ход анализа. К раствору пробы объемом ~150 мл, содержащему ~100 мг Cu^{2+}, добавляют 5 мл 2 н. раствора H_2SO_4 и нагревают раствор до кипения. Добавляют по каплям 3,3 %-ный раствор хинальдиновой кислоты в небольшом избытке. Образовавшийся зеленый осадок хинальдата меди $Cu(C_{10}H_6O_2N)_2 \cdot H_2O$ скоро оседает, его промывают декантацией горячей водой, переводят в стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают горячей водой. Осадок с тиглем сушат при 125 °С. Взвешивают $Cu(C_{10}H_6O_2N)_2 \cdot H_2O$. Фактор пересчета на медь — 0,1492.

Осаждение меркаптобентиазолом

Ход анализа. Раствор пробы точно нейтрализуют аммиаком (1 : 1) по лакмусу и нагревают. Добавляют избыток насыщенного (~5 %-ного) раствора меркаптобензтиазола в этаноле. Нагревают смесь до тех пор, пока выпадет скоагулированный оранжево-желтый осадок, а жидкость над осадком станет прозрачной. Осадок отфильтровывают на фильтр «красная лента», промывают горячей водой и сушат при 110—120 °С в фарфоровом тигле, затем озоляют и прокаливают на пламени дутьевой горелки в течение ~1 ч. Осадок CuO должен быть черного цвета; красный оттенок осадка указывает на восстановление CuO до Cu_2O или Cu. В платиновом тигле прокаливание проводить не следует, так как платина восстанавливающе действует на CuO с образованием сплава Pt—Cu. Взвешивают оксид меди CuO. Фактор пересчета CuO на медь — 0,7988. Эту методику используют для отделения Cu^{2+} от Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} и Cd^{2+}.

Осаждение салицилальдоксимом

Ход анализа. Раствор пробы нейтрализуют 2 н. раствором NaOH по каплям до появления нерастворимой мути, которую растворяют добавлением по каплям ледяной уксусной кислоты. Осаждают Cu^{2+} при 20 °С добавлением 1 %-ного раствора салицилальдоксима в незначительном избытке. Большого избытка осадителя следует избегать. Для этого проверяют полноту осаждения в отстоявшемся прозрачном растворе над осадком добавлением капли раствора осадителя. Фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают холодной водой до отсутствия окраски порции промывных вод с 0,2 н. раствором хлорида железа $FeCl_3$. Во время промывания следят за тем, чтобы осадок всегда оставался влажным. Влагу отсасывают и осадок с фильтром сушат при 100—105 °С. Превышения температуры следует избегать. Взве-

шивают салицилальдоксимат меди Фактор пересчета $Cu(C_7H_6O_2N)_2$ на медь — 0,1892

По второму варианту к 25 мл раствору с 50 мг Cu^{2+} добавляют 300 мл 0,3 %-ного раствора салицилальдоксима Доводят pH до 3 (по диметилгельб) добавлением по каплям аммиака (1 1) Охлаждают ниже 5 °С и для образования осадка добавляют медленно раствор гидроксиламина солянокислого (0,33 г NH_2OH HCl растворены в 10 мл воды) Сначала добавляют 1 мл раствора при перемешивании Если через 15 мин на холоду начал образовываться осадок, добавляют медленно остальную часть раствора NH_2OH HCl Оставляют смесь стоять на ночь, затем фильтруют, промывают холодной водой, сушат и взвешивают салицилальдоксимат меди, как описано выше Этой методикой отделяют Cu^{2+} от Ni^{2+} и Fe^{3+}

МОЛИБДЕН

Определение молибдата MoO_4^{2-} в растворе

Осаждение нитратом ртути (I)

Ход анализа К 200 мл раствора, содержащего ~100 мг молибдата, добавляют немного 10 %-ного раствора карбоната натрия Na_2CO_3 и 0 2 н раствор нитрата ртути (I) $Hg_2(NO_3)_2$ $2H_2O$ в 0,2 н HNO_3 по каплям до прекращения образования осадка Раствор после осаждения должен быть нейтральным или слабокислым Нагревают смесь до кипения и фильтруют через фарфоровый фильтрующий тигель № 3 Промывают 2 %-ным раствором нитрата ртути (I) Осадок молибдата ртути Hg_2MoO_4 осторожно сушат, затем прокаливают 1 ч при 450 °С до перехода в триоксид молибдена После охлаждения взвешивают MoO_3

Уравнения реакций

$$(NH_4)_2MoO_4 + Hg_2(NO_3)_2 = Hg_2MoO_4 + 2NH_4NO_3,$$

$$Hg_2MoO_4 = MoO_3 + Hg_2O$$

Фактор пересчета MoO_3 на молибден — 0,6665 Прокаливание ведут под тягой, так как происходит выделение паров ртути

Осадок Hg_2MoO_4 после промывания на фильтре можно растворить в 2 н HNO_3 Полученный раствор в фарфоровом тигле высушивают досуха, затем прокаливают, как описано выше Взвешивают MoO_3 Методика требует предварительной отработки

Осаждение ацетатом свинца

Ход анализа К слабоазотнокислому раствору молибдата добавляют 50 мл 50 %-ного раствора ацетата аммония для создания буферности раствора Раствор, содержащий ~100 мг молибдена, доводят до 200 мл водой, нагревают и добавляют 4 %-ный раствор ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$ $3H_2O$

Реактив добавляют медленно, небольшими порциями, до тех пор, пока прозрачный раствор над осадком не будет давать бурого окрашивания с каплей 3 %-ного раствора таннина в насыщенном растворе ацетата аммония После этого добавляют еще 1 мл раствора ацетата свинца После короткого кипячения дают 1 ч постоять и декантируют раствор через фильтр белая лента с 2 %-ным раствором NH_4NO_3 и 2 %-ным CH_3COONH_4 На фильтре промывают 2 %-ным раствором NH_4NO_3 В фарфоровом тигле осадок с фильтром сушат, озоляют и прокаливают при 500 °С Взвешивают молибдат свинца $PbMoO_4$

Уравнение реакции

$$(NH_4)_2MoO_4 + (CH_3COO)_2Pb = PbMoO_4 + 2CH_3COONH_4$$

Фактор пересчета $PbMoO_4$ на молибден — 0,2613

В присутствии Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} и Zn^{2+} определение проводят с добавлением 5 мл ледяной уксусной кислоты, другие элементы мешают. В присутствии сульфатов повышают концентрацию ацетата аммония.

Осаждение о-оксихинолином

Ход анализа. Раствор молибдена, содержащий ~80 мг молибдена в 50—100 мл, нейтрализуют 2 н. раствором H_2SO_4 по метиловому красному и добавляют 2 капли избытка 2 н. H_2SO_4. Добавляют 5 мл 1 н. раствора ацетата аммония, нагревают до кипения и добавляют 3 %-ный ацетатный раствор о-оксихинолина до появления ясного желтого окрашивания раствора над осадком. Через 2—3 мин осадок становится кристаллическим и его сразу же горячим отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3. Осадок промывают горячей водой без оксихинолина до получения бесцветной порции промывных вод. Осадок сушат при 130—140 °С до постоянной массы. Взвешивают осадок состава $(C_9H_6ON)_2MoO_2$. Фактор пересчета на молибден — 0,2305.

Методика дает возможность определять до 1 мг Mo, а также проводить отделение молибдена от рения.

Осаждение купроном (бензоиноксимом)

Ход анализа. К раствору молибдата, содержащему до 150 мг молибдена, добавляют 10 мл концентрированной H_2SO_4 и разбавляют до 200 мл водой. Раствор охлаждают до 5—10 °С и добавляют к нему медленно 15 мл (на 100 мг Mo) 2 %-ного этанольного раствора купрона при перемешивании. После этого добавляют бромную воду до появления слабо-желтого окрашивания раствора и сверх того еще 2 мл. Через 10—15 мин осадок отфильтровывают через фильтр красная лента с фильтробумажной массой и промывают осадок промывной жидкостью (50 мл раствора реактива и 10 мл концентрированной H_2SO_4 разбавлены до 1 л водой). В фильтрате может появиться осадок избытка осадителя. Осадок с фильтром в платиновом тигле сушат, озоляют без воспламенения фильтра и прокаливают при 450 °С. Превышение температуры следует избегать. Взвешивают триоксид молибдена MoO_3. Фактор пересчета MoO_3 на молибден — 0,6665. Мешают Pd^{2+}, Cr (VI), W (VI), Nb (V), Si (IV), V (V) и Ta (V). Хромат и ванадат восстанавливают до низших валентностей сернистой кислотой или солью Мора. Избыток SO_2 отгоняют кипячением. Не мешают определению Ag^+, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, As (V), Sb (III), Sn^{2+}, Al^{3+}, Fe (II и III), Ti^{4+}, Zr (IV), Cr^{3+}, V (IV), Ce (IV), U (VI), Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}. Метод применим для определения молибдена в сталях, не содержащих вольфрам.

Определение молибдена в сталях (ферромолибдене)

Осаждение ацетатом свинца

Ход анализа. Растворяют 0,5 г тонкоизмельченной стали или ферромолибдена в 20 мл разбавленной HNO_3 (1 : 3) в стакане на 200 мл. Если растворение происходит замедленно, то добавляют 1—2 мл концентрированной HF. К раствору добавляют 15 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 1) и нагревают до выделения в течение 3—4 мин густых паров H_2SO_4. По охлаждении остаток разбавляют водой до 50—60 мл и добавляют раствор NaOH (200 г/л) по каплям до появления осадка гидроксида

железа $Fe(OH)_3$, который растворяют добавкой по каплям HNO_3 (1 3). Раствор по лакмусу должен иметь слабокислую реакцию

В мерную колбу вместимостью 500 мл помещают 16 г гидроксида натрия NaOH и 200 мл воды, после растворения NaOH раствор нагревают до 70—80 °С на водяной бане Вливают в мерную колбу небольшими порциями при перемешивании анализируемый раствор Стакан обмывают водой, сливая ее в ту же мерную колбу Раствор с осадком в мерной колбе после охлаждения разбавляют до метки и перемешивают Отфильтровывают через фильтр красная лента раствор в сухую мерную колбу вместимостью 200 мл до метки Фильтрат из мерной колбы переводят в стакан на 600 мл споласкивают колбу 3—4 раза водой в стакан Добавляют 3—5 капель 1 %-ного этанольного (70 30) раствора фенолфталеина и 8 мл разбавленной уксусной кислоты (1 90) и азотную кислоту (1 3) по каплям до исчезновения красной окраски Затем прибавляют 10 мл CH_3COOH (1 90), 200 мл 25 %-ного раствора хлорида аммония и кипятят 5 мин

К кипящему раствору прибавляют по каплям 5 мл 1 %-ного раствора ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, разбавленного 10 мл воды затем вводят еще 70 мл 1 %-ного раствора ацетата свинца и кипятят 10 мин Через 3—5 мин проверяют полноту осаждения добавлением к прозрачному раствору над осадком 2—3 мл раствора ацетата свинца Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента с фильтробумажной массой Промывают осадок 8—10 раз разбавленной CH_3COOH (1 99), в фарфоровом тигле осадок с фильтром сушат, озоляют и прокаливают в муфельной печи при 600 °С После охлаждения в эксикаторе взвешивают молибдат свинца $PbMoO_4$ Фактор пересчета $PbMoO_4$ на молибден — 0,2613

МЫШЬЯК

Определение арсената AsO_4^{3+} и арсенита AsO_3^{3+} в растворе

Осаждение арсената AsO_4^{3+} нитратом серебра

Ход анализа Раствор арсената AsO_4^{3+} нейтрализуют по метиловому оранжевому аммиаком (1 1) или уксусной кислотой (1 1) Добавляют 10 мл 10 %-ного раствора ацетата аммония и 0,1 н раствор нитрата серебра $AgNO_3$ в избытке Нагревают до кипения и дают 12 ч постоять Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента промывают сначала разбавленным (0,01 н) раствором $AgNO_3$ затем холодной водой Осадок с фильтром сушат озоляют и прокаливают в фарфоровом тигле при 500 °С Взвешивают арсенат серебра Ag_3AsO_4

Уравнение реакции

$$Na_3AsO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3AsO_4 + 3NaNO_3$$

Фактор пересчета Ag_3AsO_4 на мышьяк — 0,1620, на арсенат AsO_4^{3-} — 0 3003

Для титриметрического окончания определения осадок растворяют в 2 н HNO_3 и определяют Ag^+ по Фольгарду 1 мл 0 1 н раствора роданида аммония NH_4SCN соответствует 2,397 мг мышьяка или 4 630 мг арсената AsO_4^{3-}

Осаждение арсенита AsO_3^{3-} нитратом серебра

Ход анализа К нейтральному раствору арсенита AsO_3^{3-} добавляют 2—3 капли 30 %-ного пероксида водорода H_2O_2, 10 мл 10 %-ного раствора ацетата аммония и далее ведут определение арсената, как описано выше Фактор пересчета Ag_3AsO_4 на As — 0 1620, на AsO_3^{3-} — 0,2657 1 мл 0 1 н раствора роданида аммония NH_4SCN соответствует 2 397 мг As или 4,097 мг AsO_3^{3-}

Осаждение арсената магнезиальной смесью

Ход анализа Мышьяк должен быть в виде арсената, в противном случае раствор нагревают с 5—7 мл концентрированной HNO_3, затем выпариванием отгоняют оксиды азота, после разбавления раствор кипятят

Осаждение ведут из концентрированных растворов, так как осадок $Mg(NH_4)AsO_4$ довольно растворим Разбавленный раствор выпаривают до малого объема также, если в нем содержится HCl, так как хлориды мышьяка летучи Следует точно соблюдать условия осаждения

К 100 мл раствора содержащего ~100 мг мышьяка, добавляют 5 мл концентрированной HCl, если раствор не содержит кислоты Добавляют по 10 мл раствора магнезиальной смеси на 100 мг мышьяка Нейтрализуют раствор по каплям аммиаком (1 1) по фенолфталеину до появления розового окрашивания и добавляют еще аммиак (1 1) до $^1/_4$ объема раствора Испытывают прозрачный раствор над осадком на полноту осаждения добавлением нескольких капель раствора магнезиальной смеси

Через 12 ч осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают 2 5 %-ным раствором NH_4OH с 2 %-ми NH_4NO_3 до отрицательной реакции (отсутствия мути) подкисленной HNO_3 порции промывных вод с каплей 0 1 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$ Осадок $Mg(NH_4)AsO_4$ с фильтром в фарфоровом тигле сушат сначала при 100 °C затем озоляют и прокаливают при 900 °C в муфельной печи, медленно повышая температуру Взвешивают пироарсенат магния $Mg_2As_2O_7$

Уравнения реакций

$$Na_3AsO_4 + MgCl_2 + NH_4Cl = Mg(NH_4)AsO_4 + 3NaCl,$$

$$2Mg(NH_4)AsO_4 = Mg_2As_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

Фактор пересчета $Mg_2As_2O_7$ на мышьяк — 0 4826, на триоксид мышьяка As_2O_3 — 0 6372

Больших количеств магнезиальной смеси а также калия, винной кислоты и сульфатов следует избегать так как они ведут к ошибкам определения

Реактив

Магнезиальная смесь Готовят аммиачный раствор Для этого растворяют 55 г хлорида магния $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и 105 г хлорида аммония NH_4Cl в воде добавляют 350 мл концентрированного аммиака и разбавляют водой до 1 л Через 3—4 дня раствор фильтруют

Осаждение в виде арсената таллия (I) серебра

Ход анализа Раствор пробы нейтрализуют добавлением по каплям аммиака (1 1) или уксусной кислоты (1 1) по лакмусу Если мышьяк находится в виде арсенита, то его окисляют до арсената К нейтрально

му раствору добавляют 10 мл 4 %-ного раствора ацетата таллия (I) $Tl(CH_3COO)$. При перемешивании добавляют по каплям 10 мл 0,1 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$. Если добавление $AgNO_3$ вести быстро, то образуется частично осадок Ag_3AsO_4. Белый осадок арсената таллия — (I) серебра Ag_2TlAsO_4 отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают сначала водой, затем этанолом и наконец эфиром. Сушат в вакуум-эксикаторе 20 мин и взвешивают $AgTlAsO_4$. Уравнение реакции

$$Na_3AsO_4 + CH_3COOTl + 2AgNO_3 = Ag_2TlAsO_4 +$$

$$+ 2NaNO_3 + CH_3COONa$$

Фактор пересчета Ag_2TlAsO_4 на мышьяк — 0,1340, на арсенат AsO_4^{3-} — 0,2485

НАТРИЙ

Определение Na^+ в растворе

Выделение в виде сульфата

Ход анализа. Определение проводят в растворе Na^+ без посторонних солей, поместив раствор в платиновую чашку. Добавляют к нему небольшой избыток разбавленной H_2SO_4 (1 : 1). Выпаривают раствор сначала на водяной бане, затем слабо прокаливают на газовой горелке. После охлаждения смачивают H_2SO_4 (1 : 1), выпаривают досуха и прокаливают. Добавляют немного кристаллического карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$, чтобы избежать образования пиросульфата натрия. Прокаливают смесь на газовой горелке. После охлаждения в эксикаторе взвешивают сульфат натрия Na_2SO_4. Фактор пересчета сульфата натрия на натрий — 0,3237. Мешают PO_4^{3-}, SiO_3^{2-}, CrO_4^{2-} и BO_3^{3-}.

Выделение в виде перхлората

Ход анализа. К раствору хлорида натрия добавляют избыток 70 %-ной хлорной кислоты $HClO_4$ и выпаривают досуха в фарфоровом или платиновом тигле. Далее в муфельной печи нагревают до 350 °С. Превышение температуры следует избегать, так как при этом перхлорат разлагается на хлорат и хлорид. После охлаждения в эксикаторе взвешивают перхлорат натрия $NaClO_4$. Фактор пересчета $NaClO_4$ на натрий — 0,1878.

Осаждение в виде уранил-ацетат магния-натрия

Ход анализа. Нейтральный раствор пробы, содержащий хлорид натрия с 6—50 мг Na^+, упаривают до ~5 мл, но не до образования осадка солей. К охлажденному раствору сразу вливают требуемое количество раствора реактива и дают при 20 °С стоять 45 мин при частом и энергичном перемешивании. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают 96 %-ным этанолом до обесцвечивания промывной жидкости. Осадок $(CH_3COO)_9NaMg(UO_2)_3 \cdot 6H_2O$ сушат при 105—110 °С и взвешивают. Количество кристаллизационной воды в составе осадка колеблется от 6 до 8 молекул. Поэтому пользуются эмпирическим фактором пересчета на натрий, равным 0,01536.

Реактив

Раствор магний-уранил-ацетата. Готовят два отдельных раствора: 1) растворяют 90 г уранилацетата $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и

60 мл ледяной уксусной кислоты в воде и разбавляют до 1 л 2) растворяют 600 г ацетата магния $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ и 60 мл ледяной уксусной кислоты в воде и разбавляют до 1 л

Нагревают оба раствора до ~70 °С смешивают их и дают остыть Через 2 ч при 20 °С выпадает осадок избытка реактива Фильтруют раствор через сухой фильтр и хранят в склянке из темного стекла Для осаждения применяют 125 мл раствора реактива на 10 мг натрия

НИКЕЛЬ

Определение Ni^{2+} в растворе

Осаждение диметилглиоксимом

Ход анализа Раствор пробы содержащий ~50 мг Ni^{2+}, разбавляют до 150 мл водой и нагревают до кипения Добавляют 1 %-ный этанольный раствор диметилглиоксима Используют ~30 мл на 50 мг Ni^{2+} Добавляют аммиак (1 1) до слабощелочной реакции и оставляют на водяной бане на 1 ч Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают горячей водой Осадок ярко красного цвета имеет состав $Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$ Сушат при 110—120 °С и взвешивают Фактор пересчета диметилглиоксимата никеля на никель — 0,2032

Соли аммония не мешают осаждению Возможно проведение осаждения в уксуснокислой среде так как в этих условиях осадок тоже не растворим К слабокислому раствору вместо аммиака для образования осадка добавляют 10 %-ный раствор ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ После этого добавляют еще 1 г ацетата натрия Таким осаждением производят отделение Ni^{2+} от Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+} и Zn^{2+}

Осаждение о оксихинолином

Ход анализа К 100 мл нейтрального раствора, содержащего ~100 мг Ni^{2+}, добавляют 1—2 г ацетата аммония и 5 мл ледяной уксусной кислоты Нагревают раствор до 60 °С и добавляют 3 %-ный этанольный раствор *о* оксихинолина Нагревают далее до коагуляции осадка и проверяют полноту осаждения по желтому окрашиванию раствора над осадком Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 промывают сначала горячей водой, затем холодной до исчезновения желтого окрашивания Осадок оксината никеля сушат при 110 °С до состава $Ni(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$ и взвешивают Можно просушить осадок до безводного состояния при 130 °С сушат до постоянной массы Можно растворить осадок после промывания в 2 н HCl и определить Ni^{2+} броматометрически Фактор пересчета $Ni(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$ на никель — 0 1533, для безводного осадка — 0,1692 1 мл 0 1 н раствора бромата калия $KBrO_3$ соответствует 0,7338 мг никеля

Определение никеля в алюминиевых сплавах

Осаждение диметилглиоксимом

Ход анализа Растворяют 1 г пробы (при содержании Ni>0 2 %) в стакане на 400 мл в 30 мл разбавленной HCl (1 1) и 5 мл концентрированной HNO_3 при нагревании

После растворения кипятят до удаления оксидов азота, прибавляют 150 мл воды, 40 мл 25 %-ного раствора винной кислоты (или лимонной) и концентрированный аммиак до появления устойчивого запаха или появления синего окрашивания медно аммиачного или никель аммиачного комплекса (если Cu^{2+} и Ni^{2+} имеются в достаточном количестве) Раствор нагревают до кипения если выпал осадок, его отфильтро

вывают, промывают 4—5 раз горячей (60—70 °С) водой собирая фильтрат и промывные воды в стакан на 400 мл

К раствору прибавляют по каплям разбавленную HCl (1 1) до кислой реакции (исчезновения синего окрашивания) и нагревают до 70 °С При перемешивании добавляют 30 мл 1 %-ного этанольного раствора диметилглиоксима, 2—3 капли раствора метилового красного и аммиак до появления желтого окрашивания индикатора, после чего добавляют избыток аммиака 8—10 капель

Раствор с осадком нагревают до 70 °С в течение 30 мин Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают на фильтре 4—5 раз горячей (60—70 °С) водой, растворяют в HCl (1 1) и переосаждают После отфильтровывания и промывания фильтр с осадком завертывают во второй фильтр в фарфоровом тигле накрывают еще кусочком фильтра Осадок сушат, озоляют и прокаливают в муфельной печи при температуре не выше 650 °С После охлаждения в эксикаторе взвешивают NiO Фактор пересчета NiO на никель—0 7858

При большом содержании никеля осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают 5—6 раз горячей водой, а затем 20—30 мл разбавленного (1 3) этанола, сушат при 110 °С до постоянной массы Взвешивают диметилглиоксимат никеля Фактор пересчета на никель — 0,2032

Определение никеля в магниевых сплавах

Осаждение диметилглиоксимом

Ход анализа Растворяют 3 г сплава (при содержании >0,1 % Ni) или 1 г (при большем содержании Ni) в 60—30 мл разбавленной HCl (1 1), предварительно добавив 50 мл воды После растворения добавляют 30—10 г сухого хлорида аммония NH_4Cl 30—10 мл 20 %-ного раствора лимонной кислоты, нейтрализуют раствор по метиловому оранжевому концентрированным аммиаком до желтого окрашивания и добавляют его избыток 3 мл Осаждают Ni^{2+} добавлением 10 мл 0 5 %-ного раствора диметилглиоксима, нагретого до 80—90 °С Смесь нагревают до коагуляции осадка, отфильтровывают осадок через два фильтра белая лента и промывают горячей водой Промытый осадок растворяют на фильтре в 20—10 мл горячей HCl (1 1), промывают фильтры 5—6 раз горячей водой, собирая раствор в стакан в котором проводилось осаждение Ni^{2+} Прибавляют к раствору 2 мл 20 %-ного раствора лимонной кислоты, нейтрализуют раствор аммиаком по метилоранжу с избытком в 3 мл Осаждают Ni^{2+} добавлением 5 мл 0,5 %-ного водного раствора диметилглиоксима Раствор нагревают до коагуляции осадка отфильтровывают и промывают, как описано выше Фильтр с осадком в фарфоровом тигле сушат озоляют и прокаливают при 700 °С до оксида никеля (II) После охлаждения взвешивают NiO Фактор пересчета на никель — 0,7858

Для анализа лигатуры с содержанием до 10 % никеля берут навеску 0 5 г, для осаждения Ni^{2+} применяют 30—40 мл 0 5 %-ного раствора диметилглиоксима

Определение никеля в медных сплавах (0,3—3 % Ni)

Осаждение диметилглиоксимом

Ход анализа Растворяют 0 5—1 0 г сплава в стакане на 300 мл в 30—50 мл смеси концентрированных HCl и HNO_3 (3 1) при нагревании и кипятят раствор до удаления оксидов азота Раствор разбавляют горя

чей водой до 200 мл, кипятят 1 мин и проводят электролиз для удаления основной массы меди при силе тока 1—1,5 А и напряжении 2—3 В в течение 2 ч. Электролит выпаривают до ~100 мл. Прибавляют к нему 2 г лимонной кислоты, 15 мл 25 %-ного раствора хлорида аммония, нейтрализуют концентрированным аммиаком до появления синего окрашивания, затем добавляют по каплям HCl (1 : 1) до исчезновения окрашивания. Добавляют к раствору 5 мл 1 %-ного этанольного раствора диметилглиоксима на каждые 10 мг Ni^{2+} и 15 мл избытка. Далее при непрерывном перемешивании добавляют малыми порциями сухой ацетат натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ до появления осадка диметилглиоксимата никеля и еще 2 г избытка. Через 3 ч стояния осадок отфильтровывают на фильтр белая лента, промывают 8—10 раз теплой водой и растворяют на фильтре в горячей HCl (1 : 1), собирая фильтрат в стакан, в котором проводилось осаждение. Фильтр промывают 8—10 раз теплой водой и выбрасывают. Осаждение Ni^{2+} повторяют: для этого к раствору добавляют 2 г лимонной кислоты и далее ведут осаждение, как и в первый раз. Через 20—30 мин осадок отфильтровывают на стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают 8—10 раз теплой водой, сушат при 110 °С до постоянной массы. Взвешивают диметилглиоксимат никеля. Фактор пересчета на никель — 0,2032.

Определение никеля в ферросплавах (~1—30 % Ni) в отсутствие кобальта

Осаждение диметилглиоксимом

Ход анализа. Навеску мелких стружек чугуна или стали (от 0,1 до 4 г, в зависимости от содержания никеля) растворяют при нагревании в стакане на 500 мл в 20—30 мл концентрированной HCl под часовым стеклом. После растворения навески к горячему раствору добавляют 2—5 мл концентрированной HNO_3, накрывают стакан часовым стеклом и далее нагревают до полного разложения остатков карбидов металлов. При анализе чугуна может остаться нерастворимый графит в виде крупных черных, легко всплывающих частиц.

Раствор выпаривают на песчаной бане досуха. После охлаждения осадок смачивают 10—15 мл концентрированной HCl, снова выпаривают досуха и выдерживают при 130 °С в течение 20—25 мин для выделения кремниевой кислоты. По охлаждении прибавляют 15—20 мл концентрированной HCl, дают постоять 5 мин, добавляют 70—80 мл горячей воды и умеренно нагревают до растворения солей при перемешивании стеклянной палочкой. Нерастворившийся осадок (графит, вольфрамовая кислота, кремниевая кислота) отфильтровывают через фильтр белая лента, собирая фильтрат в стакан на 500 мл. Стакан и фильтр с осадком промывают 4—5 раз водой.

В полученный фильтрат добавляют 30 %-ный раствор винной или лимонной кислоты из расчета 5 г кислоты на 1 г навески пробы, а также 5 мл 10 %-ного раствора NH_4Cl. Раствор разбавляют до 150 мл, перемешивают и нейтрализуют концентрированным аммиаком до появления слабого запаха. При недостатке винной кислоты может появиться осадок. Раствор делают слабокислым добавлением нескольких капель 40 %-ной уксусной кислоты, осадок при этом должен раствориться. Добавляют немного винной кислоты, нагревают на водяной бане до 60—70 °С и добавляют при размешивании малыми порциями 1 %-ный этанольный раствор диметилглиоксима по 10 мл на каждые 10 мг Ni^{2+}. Перемешивают раствор 1—2 мин и добавляют 1—2 мл аммиака (1 : 2)

до слабого запаха. Проверяют полноту осаждения, дают отстояться 20—25 мин при 40—60 °C и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают 1 %-ным раствором аммиака, сушат при 105—110 °C, взвешивают диметилглиоксимат никеля. Фактор пересчета на никель — 0,2032.

Осадок можно отфильтровать через фильтр белая лента, промыть 1 %-ным раствором аммиака, затем в фарфоровом тигле просушить, озолить без воспламенения и прокалить при 800—825 °C до оксида никеля NiO. Фактор пересчета NiO на никель — 0,7858.

НИОБИЙ

Определение ниобата NbO_4^{3-} в растворе

Осаждение посредством гидролиза

Ход анализа. 1. В разбавленном сернокислом растворе солей ниобата при нагревании выделяется белый желеподобный осадок ниобиевой кислоты H_3NbO_4 (или $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$). Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают горячей водой. Фильтр с осадком в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 1000—1100 °C до пятиоксида ниобия.

Уравнения реакций:

$$2Na_3NbO_4 + 3H_2SO_4 = 2H_3NbO_4 + 3Na_2SO_4,$$

$$2H_3NbO_4 = Nb_2O_5 + 3H_2O$$

Фактор пересчета Nb_2O_5 на ниобий — 0,6991.

2. В горячий раствор ниобата пропускают SO_2. Выпадает осадок ниобиевой кислоты. Его отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают 0,1 н. раствором нитрата аммония. Осадок в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают, как описано выше (см. п. 1).

Осаждение купфероном

Ход анализа. Проводят осаждение ниобата в 10 %-ном растворе H_2SO_4 6 %-ным раствором купферона без подогревания. Применяют 10 мл раствора на 100 мг ниобия. После отстаивания осадок отфильтровывают через фильтр белая лента. Если фильтрат получился мутным, к нему добавляют 1—2 мл раствора осадителя и фильтруют еще раз через тот же фильтр. Промывают осадок 2 н. раствором H_2SO_4 при сильном отсасывании. В фарфоровом тигле осадок сушат, озоляют и прокаливают под крышкой при 950 °C до пятиоксида ниобия. Фактор пересчета Nb_2O_5 на ниобий — 0,6991.

Определение ниобия в сталях (12—50 % Nb)

Осаждение купфероном

Ход анализа. Растворяют 0,5 г стали в 100 мл разбавленной HCl (1 : 1) в стакане на 300 мл при нагревании. Добавляют к раствору 5 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают раствор почти досуха. К остатку добавляют 30 мл разбавленной HCl (1 : 2) и кипятят до удаления оксидов азота. Разбавляют водой до 180—190 мл, не обращая внимания на наличие черного осадка (в некоторых случаях). Добавляют 1—2 г сухого хлорида аммония, 0,1—0,2 г аскорбиновой кислоты и нагревают до кипения. К горячему раствору прибавляют 10 мл 1 %-ного свежепри

готовленного раствора таннина при непрерывном перемешивании, нагревают смесь на водяной бане 2—3 ч до полной коагуляции осадка

Вводят в раствор немного фильтробумажной массы и после охлаждения отфильтровывают осадок на фильтр белая лента, промывают 4 %-ным раствором HCl. Фильтр с осадком сушат в платиновом тигле, озоляют и прокаливают при 500—600 °C до полного выгорания органических веществ. Остаток смачивают водой, добавляют 2—3 мл H_2SO_4 (1 : 1), 2—3 мл концентрированной HF и нагревают на песчаной бане до растворения осадка и появления паров H_2SO_4. Дают выделяться парам 10 мин, после охлаждения прибавляют 1—2 мл воды и снова выпаривают, оставляя в тигле 2—3 капли (не досуха!). По охлаждении добавляют в тигель 10 мл HCl (1 : 1) и нагревают до растворения солей. Раствор переводят в стакан на 100 мл, прибавляют 0,05—0,1 г аскорбиновой кислоты и воды до 80—90 мл, нагревают до кипения и переосаждают ниобий таннином, как описано выше.

Осадок озоляют в платиновой чашке, остаток сплавляют с 1—2 г пиросульфата калия $K_2S_2O_7$, вводят 10—20 мл 4 %-ного раствора щавелевой кислоты и нагревают до растворения плава. Раствор переводят в стакан на 250—300 мл, доводят объем водой до 150—200 мл, добавляют 5 капель концентрированной HCl и осаждают ниобий добавлением по каплям 20—25 мл 3 %-ного раствора купферона при перемешивании. Вводят в раствор немного фильтробумажной массы и перемешивают до коагуляции осадка. Фильтруют через фильтр белая лента, промывают 6—8 раз промывной жидкостью (20 мл 3 %-ного раствора купферона и 1 мл концентрированной HCl в 1 л). Фильтр с осадком в платиновой чашке сушат, озоляют и прокаливают при 500—600 °C. Остаток сплавляют с 1—2 г пиросульфата калия на малом пламени горелки. Вводят в чашку 20—30 мл 4 %-ного раствора щавелевой кислоты, нагревают смесь, добавляют горячей воды и продолжают нагревание до полного растворения плава.

Раствор переводят в стакан, добавляют 5 капель концентрированной HCl и проводят переосаждение, как описано выше. Фильтр с осадком купфероната в платиновом или фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают остаток 15—20 мин в муфельной печи при 1000 °C. После охлаждения в эксикаторе взвешивают пятиоксид ниобия Nb_2O_5. Фактор пересчета на ниобий — 0,6991.

Определение суммы содержания ниобия и тантала в техническом гидроксиде земельных кислот и оксифторниобате калия (25 % и более)

Осаждение таннином

Ход анализа. Помещают 0,3 г пробы в платиновую чашку, добавляют 3—5 мл концентрированной HF и 8—10 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 1). Смесь нагревают на песчаной бане и выпаривают до состояния влажных солей. Содержимое чашки переводят в стакан на 250 мл с применением 150 мл 1 %-ного раствора таннина. Стенки чашки вытирают кусочком фильтра, который также помещают в стакан. Раствор с осадком кипятят 2 мин и оставляют на 2 ч или на ночь. Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают 0,5 %-ным раствором таннина, помещают осадок с фильтром в фарфоровый тигель, сушат, озоляют и прокаливают при 900 °C. После охлаждения в эксикаторе взвешивают сумму Nb_2O_5, Ta_2O_5 и TiO_2.

Для определения поправки на диоксид титана, содержащийся в техническом гидроксиде земельных кислот, остаток в тигле сплавляют с 2 г пиросульфата калия при 900 °С до получения прозрачного плава По охлаждении плав растворяют в 25—50 мл 4 %-ного раствора оксалата аммония и определяют содержание TiO_2 по реакции с пероксидом водорода H_2O_2 фотометрическим методом

ОЛОВО

Определение Sn (IV) в растворе

Выделение в виде оловянной кислоты

Ход анализа Осаждение производится только олова (IV) Если в растворе находится соль олова (II), то его перед осаждением окисляют добавлением к раствору бромной воды до появления желтого окрашивания Нейтрализуют раствор по лакмусу Добавляют к раствору насыщенный холодный раствор нитрата аммония NH_4NO_3 и выдерживают на водяной бане до коагуляции осадка Выпадает оксигидрат олова (IV) состава $SnO_2 \cdot xH_2O$ Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают горячей водой Осадок с фильтром (не завертывая) сушат в тигле Затем основную массу осадка из фильтра ссыпают на гладкую чистую черную глянцевую бумагу Фильтр смачивают в тигле несколькими каплями концентрированной HNO_3 и озоляют на газовой горелке Присоединяют основную массу осадка в тигель счищая остатки осадка с бумаги в тигель кисточкой Осадок в тигле постепенно нагревают, затем прокаливают при 1000 °С на дутьевой горелке до SnO_2

Уравнение реакции

$$SnCl_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4HCl$$

Фактор пересчета SnO_2 на олово — 0,7877

Определение олова в сплаве, содержащем 78 % Sn, 9 % Al, 5 % Cd и 8 % Zn

Выделение в виде оловянной кислоты

Ход анализа Навеску растертого сплава растворяют в 10 мл концентрированной HNO_3 и добавляют 5 мл воды Нагревают раствор на водяной бане до прекращения выделения бурых оксидов азота Раствор кипятят, затем добавляют 50 мл воды Олово (IV) выпадает в осадок в виде метаоловянной кислоты H_2SnO_3 Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают горячей водой, просушивают, затем отделяют от фильтра, как описано выше, фильтр озоляют в платиновом тигле после смачивания 2—3 каплями концентрированной HNO_3 Основной осадок переносят в тигель к озоленному фильтру и постепенно повышая температуру, прокаливают при 1000 °С до оксида олова (IV) SnO_2

Оксид олова (IV) оказывается загрязненным другими элементами сплава (например, фосфорной кислотой) Для отделения олова (IV) осадок сплавляют с шестикратным количеством смеси (1 1) карбоната натрия и серы При этом образуется растворимый тиостаннат натрия, а другие металлы образуют нерастворимые сульфиды, которые отфильтровывают и промывают водой К фильтрату добавляют концентрированной HCl до 1 н и пропускают сероводород до насыщения Нагревают на водяной бане до коагуляции осадка SnS Осадок сульфида отфильт

ровывают и промывают 2—5 %-ным раствором нитрата аммония или ацетата аммония При промывании чистой водой наступает пептизация осадка Промытый осадок сушат с фильтром, затем отделяют от фильтра Озоляют фильтр в фарфоровом тигле после смачивания каплями концентрированной HNO_3 Присоединяют осадок к озоленному фильтру, смачивают каплями HNO_3, выпаривают до прекращения выделения H_2SO_4, затем прокаливают на дутьевой горелке Добавляют сухой карбонат аммония и еще раз прокаливают до постоянной массы диоксида олова SnO_2

При осаждении следят чтобы концентрация HCl не превышала 1 н, а раствор был достаточно разбавлен Если в растворе находится олово (IV), то осаждение проводят в 3 %-ном растворе HCl пропусканием H_2S при нагревании Выпадает желтый сульфид олова SnS_2 в коллоидном состоянии, проходящий через фильтр Осадок оставляют на ночь, отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают 1 %-ным раствором муравьиной кислоты, содержащей H_2S Осадок сушат, фильтр отдельно озоляют с каплями HNO_3 и осадок прокаливают, постепенно повышая температуру, до оксида олова SnO_2 (см выше)

Определение Sn (II) в растворе

Осаждение купфероном

Ход анализа К раствору пробы, содержащей 0,1 г Sn^{2+} и 1—1,5 н HCl или H_2SO_4, добавляют 5 %-ный раствор купферона в двукратном избытке но не более Через несколько минут осадок купфероната отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают 0 5 %-ным раствором купферона Осадок сушат в тигле при 60—70 °C, озоляют и прокаливают, как описано выше Взвешивают диоксид олова Фактор пересчета SnO_2 на олово — 0 7877

Определение олова в магниевых сплавах

Осаждение в виде метаоловянной кислоты

Ход анализа Растворяют 0,25—0 5 г сплава в стакане на 250—300 мл в 50 мл разбавленной HNO_3 (1 2), добавляют 50 мл горячей воды, 20 мл 10 %-ного раствора нитрата аммония и оставляют на плите при слабом нагревании в течение 1 ч Горячий раствор фильтруют через фильтр белая лента с фильтробумажной массой Осадок промывают на фильтре 8—10 раз 5 %-ным раствором HNO_3 Осадок с фильтром сушат, озоляют и прокаливают 2—3 ч при 900—950 °C до оксида олова (IV) Фактор пересчета на олово — 0 7877

Компоненты магниевого сплава определению не мешают Определяют 0,5—15 % олова

ПАЛЛАДИЙ

Определение Pd^{2+} в растворе

Осаждение α-нитрозо-β-нафтолом

Ход анализа К раствору пробы объемом ~20 мл содержащему ~30 мг Pd^{2+}, добавляют 10 капель 30 %-ного пероксида водорода H_2O_2 и по каплям 2 н раствор NaOH до щелочной реакции по лакмусу Добавляют 30 мл ледяной уксусной кислоты, разбавляют горячей водой

до ~150 мл, нагревают до кипения и вводят 15 мл 1 %-ного раствора α-нитрозо-β-нафтола. Выпавший красно-коричневый хлопьевидный осадок $(C_{10}H_6O_2N)_2Pd$ отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают сначала 20 %-ным раствором уксусной кислоты, затем кипящей водой до обесцвечивания промывных вод. Осадок высушивают при 135 °C и взвешивают. Фактор пересчета $(C_{10}H_6O_2N)_2Pd$ на палладий — 0,2361.

Эту методику используют для отделения палладия от платины.

Осаждение диметилглиоксимом

Ход анализа. К 150 мл слабосолянокислого раствора, содержащего ~50 мг Pd^{2+}, после нагревания на водяной бане добавляют трехкратный избыток 1 %-ного этанольного раствора диметилглиоксима при перемешивании. Продолжают нагревание до полной коагуляции осадка. Проверяют полноту осаждения в отстоявшемся растворе добавлением капли раствора осадителя и оставляют на водяной бане еще 1 ч. После охлаждения фильтруют через фильтр белая лента, промывают сначала 1 %-ным раствором HCl, затем 30 %-ным раствором этанола. Далее проводят восстановление осадка до палладия. Для этого заливают осадок на фильтре раствором формиата аммония, затем промывают осадок горячей водой. Осадок с фильтром помещают в тигель Розе, сушат, озоляют и под током водорода H_2 прокаливают при 500 °C, охлаждают под током диоксида углерода CO_2 и взвешивают Pd.

Осадок диметилглиоксимата можно отфильтровать через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промыть водой, затем просушить 30 мин при 110 °C. Взвешивают $(C_4H_7O_2N_2)Pd$. Фактор пересчета диметилглиоксимата палладия на палладий — 0,3161.

Раствор формиата аммония

Смешивают 200 мл концентрированной муравьиной кислоты HCOOH с 300 мл концентрированного аммиака и разбавляют водой до 1 л.

Выделение муравьиной кислотой

Ход анализа. Раствор $PdCl_2$ кипятят с муравьиной кислотой или гидразином. При этом Pd^{2+} восстанавливается до металла. Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают грячей водой. В тигле Розэ осадок под током H_2 сушат, затем под током азота N_2 прокаливают при 600°C до постоянной массы. После охлаждения под током N_2 взвешивают палладий.

Уравнение реакции,

$$PdCl_2 + HCOOH = Pd + 2HCl + CO_2$$

ПЛАТИНА

Определение Pt (IV) в растворе

Осаждение в виде хлороплатината аммония $(NH_4)_2[PtCl_6]$

Ход анализа. Слабокислый раствор хлорида платины (IV) упаривают до малого объема. Добавляют избыток насыщенного раствора хлорида аммония NH_4Cl, затем двойной объем абсолютного этанола. Выпадает желтый осадок. Если осадок имеет красноватый оттенок, то это означает, что он имеет примеси иридия. Осадок оставляют на ночь под крышкой, отфильтровывают через фарфоровый фильтрующий тигель № 3. Промывают 0,01 н. раствором NH_4Cl в 50 %-ном этаноле. Осторожно осадок с фильтром просушивают, озоляют и постепенно повышают температуру

до 700 °С Резкое повышение температуры может привести к потерям Взвешивают платину

Можно осадок отфильтровать через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промыть как описано выше, сушить при 110 °С и взвесить хлороплатинат аммония Фактор пересчета на Pt — 0,4395

Уравнение реакции

$$PtCl_4 + 2NH_4Cl = (NH_4)_2[PtCl_6]$$

Осаждение в виде сульфида

Ход анализа Через горячий слабо сернокислый раствор пробы пропускают сильный ток сероводорода H_2S до насыщения Выпадает коричневый осадок сульфида платины PtS_2 После охлаждения осадок отфильтровывают на фильтр белая лента и промывают 0,1 н раствором H_2SO_4 Осадок в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 600 °С Сульфидная сера при этом окисляется до SO_2 Взвешивают платину Повторное прокаливание проводят под током водорода В фильтрате проводят проверку полноты осаждения

Уравнение реакции

$$PtCl_4 + 2H_2S = PtS_2 + 4HCl$$

Восстановление муравьиной кислотой

Ход анализа К солянокислому раствору пробы добавляют сухой ацетат аммония для создания буферности раствора Добавляют по каплям концентрированную муравьиную кислоту HCOOH до прекращения образования осадка Отфильтровывают осадок через фильтр белая лента и промывают 0 1 н раствором HCl, в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 700 °С После охлаждения взвешивают Pt Результат окажется заниженным, если восстановление проведено не полностью

РЕНИЙ

Определение ReO_4^- в растворе

Осаждение тетрафениларсонием

Ход анализа К 5—25 мл горячего раствора перрената (0,5—100 мг Re) прибавляют хлорид натрия до 0,5 н концентрации и при перемешивании 1 %-ный раствор тетрафениларсония хлорида $(C_6H_5)_4AsCl$ до прекращения образования осадка Смесь перемешивают, охлаждают и оставляют на несколько часов Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4 промывают несколько раз ледяной водой, сушат при 110—130 °С и взвешивают перренат тетрафениларсония Фактор пересчета $(C_6H_5)_4AsReO_4$ на перренат ReO_4^- — 0,3952, на рений — 0 2939

Кислотность раствора для осаждения может быть от 5 н по HCl до 6 н по NH_4OH Мешают Hg^{2+}, Bi^{3+}, Pb^{2+}, Ag^+, Sn^{2+}, VO^{2+}, MnO_4^-, ClO_4^-, IO_4^-, SCN^-, I^-, Br^-, F^-

Не мешает ванадат и вольфрамат

Осаждение нитрон ацетатом

Ход анализа К слабосернокислому раствору перрената ReO_4^- нагретому до 80 °С, добавляют 5 %-ный раствор нитрона в 5 %-ной уксусной кислоте После введения осадителя раствор охлаждают до 0 °С и раз

мешивают смесь в течение 2 ч После отстаивания проверяют полноту осаждения в растворе над осадком добавлением капли раствора осадителя Фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают ледяно холодным раствором нитрон перрената Сушат при 110 °С Взвешивают нитрон перренат $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HReO_4$ Фактор пересчета на рений — 0,3304

Реактив

Раствор нитрон ацетата 5 %-ный Смешивают 5 г нитрона с 5 мл ледяной уксусной кислоты и все растворяют в 100 мл воды Раствор фильтруют через стеклянную фильтрующую воронку или фарфоровый фильтрующий тигель, хранят раствор в склянке из темного стекла в холодном месте

РТУТЬ

Определение Hg^+ и Hg^{2+} в растворе

Осаждение в виде хлорида Hg_2Cl_2

Ход анализа К раствору пробы Hg^+, объемом 50—100 мл с возможно малым содержанием HNO_3 добавляют незначительный избыток 0 2 н раствора HCl и нагревают до 40 °С Для восстановления частично имеющейся Hg^{2+} до Hg^+ добавляют ~1 г фосфита натрия Na_2HPO_3 и немного раствора HCl Для выделения осадка добавляют равный объем воды и оставляют стоять на 12 ч Допустимо легкое нагревание но при этом осадок не должен приобретать серого окрашивания Фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 4 и промывают холодной водой Сушат при 105—110 °С в течение 2 ч Взвешивают хлорид ртути Уравнение реакции

$$2HgCl_2 + Na_2HPO_3 + H_2O = Hg_2Cl_2 + Na_2HPO_4 + 2HCl$$

Фактор пересчета Hg_2Cl_2 на ртуть — 0 8498

Осаждение в виде пиридин дихроматного комплекса

Ход анализа К 150 мл раствора Hg^{2+} добавляют 2 г сухого дихромата аммония $(NH_4)_2Cr_2O_7$ и 1 мл пиридина C_5H_5N Этих количеств реактивов достаточно для осаждения 300 мг Hg^{2+} Образуется осадок комплекса пиридин дихромата ртути $[HgPy_2]Cr_2O_7$ оранжевого цвета Избыток пиридина повышает растворимость комплекса, поэтому его следует избегать Через 10 мин осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 Промывают в следующем порядке сначала фильтратом затем 4 раза по 2 мл 80 %-ного этанола, 2 раза абсолютным этанолом и наконец 2 раза эфиром Сушат в вакуум эксикаторе Уравнение реакции

$$HgCl_2 + (NH_4)_2Cr_2O_7 + 2Py = [HgPy_2]Cr_2O_7 + 2NH_4Cl$$

Фактор пересчета на ртуть — 0 3490

Осаждение по этой методике наиболее просто и экономно по времени Однако в растворе не должны содержаться все другие катионы, так как многие из них дают такие же комплексы с пиридином или же труднорастворимые гидроксиды

Осаждение в виде роданидно хроматного комплекса

Ход анализа Осаждение проводят солью Рейнеке [тетрароданодиамминохромат (III) аммония] $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot H_2O$ С солями рту

ти (I) соль Рейнеке дает бледно розовый осадок Осаждение проводят из нейтрального раствора После фильтрования на фильтр белая лента осадок промывают водой, затем сушат, озоляют и прокаливают в фарфоровом тигле при 800—900 °С до триоксида хрома Cr_2O_3

Уравнение реакции

$$HgNO_3 + NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] = Hg[Cr(SCH)_4(NH_3)_2] + NH_4NO_3$$

Фактор пересчета Cr_2O_3 на ртуть — 0,1320

Реактив

Соль Рейнеке, 1 %-ный раствор 1 г соли Рейнеке растворяют при нагревании (50—60 °С) в 100 мл 5 %-ного раствора HCl (по объему) и раствор фильтруют[1]

РУБИДИЙ

Определение Rb^+ в сцинтилляторах

Осаждение тетрафенилборатом натрия

Ход анализа Навеску кристаллов содержащих 1—10 мг рубидия, растворяют в 100 мл горячей воды Добавляют концентрированную HNO_3 для переведения иодида натрия в нитрат Нагревают раствор до удаления иода Выпаривают раствор досуха, добавляют 1—2 мл концентрированной HCl и снова выпаривают досуха Остаток растворяют в 75 мл 0,001 н раствора бромата натрия $NaBrO_3$ в 2 н растворе HCl Пропускают раствор через ионообменную колонку с анионитом AG1X8 в Cl^- форме Рубидий элюируют из колонки 0 001 н раствором $NaBrO_3$ в 2 н HCl Элюат выпаривают досуха

Растворяют остаток в 90 мл воды, добавляют 3 капли 0 01 %-ного раствора бромкрезолового пурпурного и 0 1 н раствор NaOH до pH 6,5 (переход окраски от желтой к пурпурно фиолетовой) Прибавляют 8 мл 0 1 н (~3 %-ного) раствора тетрафенилбората натрия $[B(C_6H_5)_4]Na$ по каплям при постоянном перемешивании Осадок оставляют на 30 мин, отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4 с отсасыванием Промывают осадок насыщенным раствором тетрафенилбората рубидия (не более 50 мл), затем 1 мл воды Сушат при 110 °С до постоянной массы Взвешивают тетрафенилборат рубидия $[B(C_6H_5)_4]Rb$ Фактор пересчета на рубидий — 0 2112

В присутствии ЭДТА определению не мешают Li^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe (II и III), Zn^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, As (III), Sb (III), Sn(IV), Ti(IV), U(VI) Мешают NH_4^+, Hg^+, Tl^+, Th^{4+}, K^+, Cs^+

Для повторного использования стеклянного тигля — осадок тетрафенилбората рубидия растворяют в ацетоне

СВИНЕЦ

Определение Pb^{2+} в растворе

Осаждение в виде сульфата

Ход анализа К 100—150 мл слабоазотнокислого раствора пробы добавляют избыток 0,1 н раствора H_2SO_4 и выпаривают раствор почти

[1] Приготовление соли Рейнеке см П П Коростелев Реактивы и растворы в металлургическом анализе М Металлургия, 1977, с 102

досуха Если исходный раствор пробы содержит много HCl или HNO_3, то его перед осаждением выпаривают досуха После выпаривания с 0,1 н раствором H_2SO_4 добавляют 1—2 мл воды и еще раз выпаривают до паров H_2SO_4 Остаток разбавляют 50 мл холодной воды, содержащей 2 капли концентрированной H_2SO_4 и добавляют 50 мл этанола После 2 ч созревания осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента, промывают 50 %-ным этанолом, а затем 100 %-ным этанолом Осадок сушат при 100 °С, затем озоляют и слабо прокаливают при 500—600 °С Взвешивают сульфат свинца $PbSO_4$

Уравнение реакции

$$Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2HNO_3$$

Фактор пересчета $PbSO_4$ на свинец — 0,6833

Осаждение в виде основного роданида

Ход анализа К раствору пробы, содержащему 100—200 мг нитрата свинца в 50 мл, добавляют раствор 2 г сухого роданида аммония NH_4SCN и 1 мл пиридина C_5H_5N в малом объеме воды После образования белого молочного раствора смесь хорошо перемешивают и сразу же фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 4 Осадок на фильтр переводят с промывной жидкостью состава 200 мл воды, 4 г NH_4SCN и 2 мл пиридина

Промывают 96 %-ным этанолом 3—4 раза и 4—5 раз эфиром Осадок сушат 5—10 мин в вакуум эксикаторе и взвешивают основной роданид свинца состава $Pb(OH)SCN$

Уравнение реакции

$$Pb(NO_3)_2 + NH_4SCN + H_2O = Pb(OH)SCN + NH_4NO_3 + HNO_3$$

Фактор пересчета $Pb(OH)SCN$ на свинец — 0 7340

Раствор должен быть свободным от солей аммония Чтобы перевести соли Pb^{2+} в нитраты, раствор выпаривают с HNO_3 досуха, затем растворяют в воде

Осаждение о оксихинолином

Ход анализа К 50 мл раствора с 25 мг Pb^{2+} добавляют несколько капель ледяной уксусной кислоты и нагревают до кипения Добавляют медленно при перемешивании 1,5 кратный избыток 3 %-ного ацетатного или этанольного (или в ацетоне) раствора *о*-оксихинолина и по каплям 0 2 н раствор NH_4OH до появления слабого желто-оранжевого окрашивания Через 10—12 ч фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают холодной водой и сушат при 105 °С Взвешивают оксинат свинца Фактор пересчета на свинец — 0,4182

При осаждении pH раствора должен быть 8,5—9,5; в этой области осаждение наиболее полное

Определение можно закончить броматометрически Для этого комплекс после промывания растворяют на фильтре в 2 н HCl, добавляют 2—3 капли 0 2 %-ного этанольного раствора метилового красного и титруют 0,1 н раствором бромид бромата до перехода красной окраски в желтую После этого добавляют избыток 1—2 мл раствора бромид бромата, 5 мл 10 %-ного раствора иодида калия и через 3 мин титруют выделившийся иод 0,1 н раствором тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$, добавив в конечной точке титрования 2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала Титруют до обесцвечивания 1 мл 0,1 н раствора $KBrO_3$ соответствует 2,590 мг Pb

Осаждение салицилальдоксимом

Ход анализа К раствору пробы добавляют в небольшом избытке 1 %-ный раствор салицилальдоксима Осадок салицилальдоксимата свинца $(C_7H_6O_2N)_2Pb$ отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают этанолом и сушат при 105 °С, до постоянной массы Фактор пересчета на свинец — 0,4322

Осаждение меркаптобензтиазолом

Ход анализа Раствор пробы нагревают до кипения и добавляют избыток 1 %-ного аммиачного раствора осадителя Для его приготовления растворяют 1 г меркаптобензтиазола в 100 мл 2,5 %-ного раствора NH_4OH Если раствор пробы сильнокислый, то его до введения осадителя нейтрализуют аммиаком (1 1) Раствор осадителя вводится из бюретки по каплям при перемешивании в горячий раствор пробы Белый осадок $(C_7H_4S_2N)PbOH$ отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают 2,5 %-ным раствором NH_4OH Сушат при 105—110 °С, при этом осадок становится слабо желтоватым

Уравнение реакции

$$Pb(NO_3)_2 + C_7H_5S_2N + NH_4OH = (C_7H_4S_2N)PbOH + \\ + NH_4NO_3 + HNO_3$$

Фактор пересчета на свинец — 0 5307

Определение свинца в типографском сплаве

Осаждение в виде сульфата

Ход анализа Растворяют 1 г сплава в смеси 3 мл концентрированной HNO_3 и 10 мл 50 %-ного раствора винной кислоты Раствор разбавляют 120 мл воды, добавляют 4 мл разбавленной H_2SO_4 (1 1) нагревают до кипения, а затем оставляют для отстаивания на ночь Осадок $PbSO_4$ отфильтровывают на фильтр синяя лента или стеклянный фильтрующий тигель № 3 или 4 промывают 6—7 раз 2 н раствором H_2SO_4, затем 1—2 раза порциями по 5 мл этанола или насыщенного раствора сульфата свинца Промытый осадок с тиглем сушат при 105—110 °С до постоянной массы Если фильтрование проводилось через бумажный фильтр, то осадок с фильтром в фарфоровом тигле сушат, озоляют без воспламенения и прокаливают при 500 °С (не выше, во избежание частичного восстановления сульфата свинца до металла) с доступом воздуха Фактор пересчета $PbSO_4$ на свинец — 0,6833

СЕЛЕН

Определение селена (SeO_3^{2-} или SeO_4^{2-}) в растворе

Выделение в виде элементного селена гидразин сульфатом

Ход анализа Раствор ~100 мл, содержащий селенит или селенат, делают слабоаммиачным (до запаха), а затем добавляют по каплям разбавленную HCl (1 1) до исчезновения запаха аммиака Добавляют к раствору избыток гидразинсульфата H_2N NH_2 H_2SO_4 и нагревают до кипения Выпадает серый осадок селена Его отфильтровывают через

стеклянный фильтрующий тигель № 4 промывают холодной водой, затем этанолом Сушат при 105 °С Взвешивают селен

Уравнение реакции

$$K_2SeO_3 + (NH_2)_2 \cdot H_2SO_4 = Se + K_2SO_4 + N_2 + 3H_2O$$

Селенид перед реакцией выпаривают с концентрированной HNO_3 и этим переводят его в селенит

Выделение сернистой кислотой

Ход анализа Отбирают 5 мл воды, насыщенной током сернистого газа SO_2 В этот раствор H_2SO_3 вводят раствор пробы ~100 мг селена в 0 5 н HCl в виде селенистой кислоты H_2SeO_3 В колбе с клапаном Бунзена нагревают смесь на водяной бане и выдерживают 1 ч при этой температуре После охлаждения осадок селена отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают этанолом и эфиром Сушат 30 мин при 130 °С Взвешивают селен

Если в растворе находится селенат SeO_4^{2-}, то его сначала восстанавливают соляной кислотой по уравнению

$$H_2SeO_4 + 2HCl = H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O$$

Раствор пробы селената кипятят с 4 н HCl с обратным холодильником в течение 30 мин Селенат при этом восстанавливается до селенита и определяется, как описано выше Определение может проводиться также прямым восстановлением сернистым газом

Определению мешают Au^{3+}, Ag^+, Hg^+, Pb^{2+}, Tl^+ и Pt^{4+}

Определение селена в сталях

Восстановление диоксидом серы SO_2 до селена

Ход анализа Навеску стали 5 г (при 0,1—0,5 % Se) или 2 г (0 5—1 % Se) растворяют в 60 мл смеси концентрированных HCl и HNO_3 (1 1) Раствор выпаривают досуха (не прокаливая), добавляют 20 мл разбавленной HCl (1 1) и 20 мл воды Отфильтровывают кремниевую кислоту обычным образом, промывают и выбрасывают К фильтрату добавляют 60 мл концентрированной HCl и пропускают ток SO_2, перемешивая раствор для ускорения коагуляции осадка селена Оставляют стоять на ночь, отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 или 4, промывают разбавленной HCl (1 1), затем теплой водой и под конец 3 раза этанолом и 1 раз эфиром Сушат при 105 °С Взвешивают селен

СЕРА (СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ)

Определение соединений серы в растворе

Осаждение сульфата ионом бария

Ход анализа К раствору сульфата добавляют 5 мл 2 н HCl нагревают до кипения и добавляют по каплям горячий 0 1 н раствор хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ После охлаждения осадок отфильтровывают на фильтр синяя лента Если осадка очень мало то раствор оставляют стоять на ночь в теплом месте под часовым стеклом Промывают осадок на фильтре холодной водой Осадок с фильтром сушат озоляют и 10 мин прокаливают при 500—600 °С Взвешивают $BaSO_4$

Уравнение реакции

$$K_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2KCl$$

Фактор пересчета $BaSO_4$ на сульфат SO_4^{2-} — 0,4116, на серу — 0,1374

Осаждению в присутствии HCl не мешают Mg^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} и Cd^{2+} Мешают Fe^{3+}, Cr^{3+} и Al^{3+}, так как они соосаждаются Кальций также образует осадок $CaSO_4$ Отделяют Al^{3+} и Cr^{3+} предварительно аммиаком, Ca^{2+} осаждают карбонатом натрия, Fe^{3+} можно восстановить гидроксиламином до Fe^{2+}

Определение сульфита в виде сульфата бария

Ход анализа Сульфит или сернистую кислоту предварительно окисляют бромной водой или HCl с бромом или пероксидом водорода H_2O_2 до сульфата К раствору сульфита добавляют малыми порциями окислитель в избытке, дают постоять несколько часов, затем раствор выпаривают до удаления окислителя и избытка HCl Далее ведут осаждение сульфата, как описано выше

Уравнение реакций

$$H_2SO_3 + Br_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HBr,$$

$$H_2SO_3 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O$$

Фактор пересчета $BaSO_4$ на сульфит ион SO_3^{2-} — 0 3430

Определение сульфида в виде сульфата бария

Ход анализа Растворимые сульфиды S^{2-} окисляют бромной водой, HCl с бромом или пероксидом водорода Готовят окислительную смесь и малыми порциями добавляют в нее раствор сульфида, всякий раз выжидая, пока появившаяся сера полностью не растворится После окончания окисления избыток окислителя отгоняют кипячением и полученный сульфат осаждают раствором $BaCl_2$, как описано выше

Нерастворимые сульфиды также окисляют до сульфата сплавлением ее со смесью $NaNO_3$ и Na_2CO_3 (1 1) или со смесью $KClO_3$ и Na_2CO_3 (1 2) или растворением смесью концентрированных HNO_3 с HCl (1 3) или смесью HNO_3 с $KClO_3$ (5 1)

Уравнение реакции

$$S^{2-} + 4H_2O_2 = SO_4^{2-} + 4H_2O$$

Фактор пересчета $BaSO_4$ на сульфид S^{2-}—0,1373

Определение тиосульфата $S_2O_3^{2-}$ в виде сульфата бария

Ход анализа Проводят окисление тиосульфата при нагревании с пероксидом водорода H_2O_2 или гипохлоритом натрия (см окисление сульфида) Далее ведут осаждение хлоридом бария, как описано выше

Уравнение реакции

$$Na_2S_2O_3 + 5NaClO \rightarrow 2Na_2SO_4 + 5NaCl$$

Фактор пересчета $BaSO_4$ на тиосульфат $S_2O_3^{2-}$—0 2402

Осаждение роданида в виде сульфата бария

Ход анализа К раствору пробы роданида добавляют бромную воду и нагревают 1 ч на водяной бане Сера роданида окисляется до сульфа-

та Далее ведут определение сульфата, как описано выше Фактор пересчета $BaSO_4$ на роданид SCN^-—0,2488

Осаждение роданида нитратом серебра

Ход анализа К раствору пробы роданида объемом ~150 мл добавляют 1—2 мл концентрированной HNO_3 и по каплям 0 1 н раствор нитрата серебра $AgNO_3$ Окончание осаждения легко определяется по коагуляции осадка При размешивании нагревают до кипения и под часовым стеклом оставляют в темноте на 3—4 ч Раствор фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 промывают осадок декантацией водой с каплями HNO_3, затем промывают осадок на фильтре той же холодной водой с HNO_3 и, наконец, промывают водой или этанолом Сушат при 120—130 °С Взвешивают роданид серебра AgSCN Фактор пересчета на роданид ион—0 3500

Осаждение роданида нитратом меди

Ход анализа Нейтральный или слабосернокислый раствор роданида насыщают сернистым газом SO_2 При перемешивании добавляют по каплям 0,1 н раствор нитрата меди $Cu(NO_3)_2$ и снова пропускают SO_2 или добавляют раствор H_2SO_3 Этим ион Cu^{2+} восстанавливается до Cu^+ Через 1—2 ч стояния осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают сначала водой с H_2SO_3, затем этанолом с эфиром Осадок роданида меди (I) сушат при 110 °С в течение 1 ч и взвешивают Уравнение реакции

$$2Cu(NO_3)_2 + 4KSCN = Cu_2(SCN)_2 + (SCN)_2 + 4KNO_3$$

Фактор пересчета $Cu_2(SCN)_2$ на роданид—0,4776

Определение сульфатной серы в производственных сточных водах

Осаждение в виде сульфата бария

Ход анализа Отбирают 25,0—250 мл анализируемой воды в стакан, добавляют 2—3 капли 0 1 %-ного раствора метилового оранжевого и по каплям концентрированную HCl до появления красного окрашивания Упаривают (или разбавляют) до 50 мл

К нагретому раствору добавляют по каплям горячий 5 %-ный раствор хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ до полного осаждения сульфата Жидкость нагревают на песчаной или водяной бане и оставляют на ночь без подогревания Осадок отфильтровывают через фильтр синяя лента, промывают горячей водой до исчезновения хлоридов (проба с каплей 0,1 н раствора $AgNO_3$) Осадок в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают 30 мин при 500—600 °С Взвешивают сульфат бария $BaSO_4$ Фактор пересчета $BaSO_4$ на сульфат SO_4^{2-}—0,4116

Определение серы в боксите

Осаждение в виде сульфата бария

Ход анализа Смешивают 1 г боксита в фарфоровом тигле с 5 г смеси растертых Na_2CO_3 и $KMnO_4$ (1 1), сверху засыпают еще 2 г смеси Тигель закрывают крышкой ставят в холодную муфельную печь постепенно нагревают до 700—800 °С и выдерживают при этой температу

ре 30 мин После охлаждения тигель помещают в стакан на 400 мл, добавляют 150 мл горячей воды и нагревают до полного выщелачивания плава, помешивая и разминая стеклянной палочкой Тигель вынимают и обмывают водой Раствор фильтруют через фильтр синяя лента с фильтробумажной массой Осадок на фильтре промывают 4—5 раз горячим 0 5 %-ным раствором Na_2CO_3, затем 5—6 раз горячей водой Фильтрат в стакане нагревают, добавляют 5—6 мл 3 %-ного пероксида водорода и кипятят 3—4 мин Раствор нейтрализуют HCl (1 1) по метиловому красному, добавляют по 2 мл этой кислоты на каждые 100 мл раствора и нагревают до кипения К кипящему раствору добавляют 10 мл горячего раствора хлорида бария $BaCl_2$ $2H_2O$ (100 г/л) Раствор с осадком нагревают еще 30 мин и оставляют на 12 ч

Раствор фильтруют через фильтр синяя лента, промывают горячей водой декантацией 3 раза, затем на фильтре до тех пор пока 20 мл промывных вод будут давать очень слабое помутнение с каплей 0 1 н раствора $AgNO_3$

Фильтр с осадком в платиновом тигле сушат, озоляют без воспламенения и прокаливают 40 мин при 800 °С Взвешивают $BaSO_4$ Фактор пересчета на серу—0,1374

Определение серы в феррованадии

Осаждение в виде сульфата бария

Ход анализа Растворяют 0,5 г феррованадия в стакане на 300 мл в 10 мл концентрированной HNO_3 при нагревании Раствор выпаривают до сиропообразного состояния, добавляют 10 мл концентрированной HCl и выпаривают почти досуха Выпаривание с 10 мл концентрированной HCl повторяют Соли растворяют в небольшом количестве воды, разбавляют горячей водой до 100—120 мл и добавляют 15 мл солянокислого гидроксиламина NH_2OH HCl (100 г/л) для восстановления Fe^{3+} и VO_3^- Кислотность раствора должна быть ≤0,3 н по HCl

Раствор пропускают через фильтр-шарик из фильтробумажной массы в ионообменную колонку с 26 г катионита КУ 2 в H^+-форме (промытый 50 мл 0,2 н раствора HCl со скоростью 0 5—1 0 мл/мин) Катионы сорбируются катионитом, а сульфат переходит в фильтрат, который выпаривают до 200—250 мл, к горячему раствору добавляют медленно 10 мл горячего раствора хлорида бария ($BaCl_2$ $2H_2O$ 100 г/л) при перемешивании Раствор кипятят 2—3 мин при перемешивании и оставляют стоять на 12 ч Фильтруют с фильтробумажной массой через фильтр синяя лента, промывают 8 раз горячей водой до удаления Cl^- ионов В платиновом или фарфоровом тигле сушат озоляют и прокаливают при 700 °С Проводят параллельно холостой опыт со всеми применяемыми реактивами Взвешивают $BaSO_4$ Фактор пересчета $BaSO_4$ на серу — 0,1374

СЕРЕБРО

Определение Ag^+ в растворе

Осаждение хлоридом

Ход анализа Слабоазотнокислый (1 %-ный) раствор пробы объемом ~100—150 мл нагревают до кипения Добавляют по каплям при перемешивании 0 2 н раствор HCl в незначительном избытке В конце осаждения осадок коагулирует, образуя крупные хлопья и раствор над

осадком становится прозрачным, поэтому в месте падения капли раствора HCl можно определить, образуется ли осадок AgCl

В случае сильного разбавления раствора вместо осадка образуется слабая муть. Раствор оставляют на ночь и затем испытывают полноту осаждения. При хорошо образовавшемся осадке дают смеси стоять 2—3 ч для остывания в темном месте, чтобы избежать фотохимического разложения осадка. Осадок промывают декантацией холодной водой с несколькими каплями HNO_3, фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают на фильтре до удаления Cl^- иона, под конец промывают порцией воды без HNO_3. Осадок сушат 2 ч при 100 °С или 30 мин при 130 °С. Взвешивают хлорид серебра AgCl. Уравнение реакции

$$AgNO_3 + HCl = AgCl + HNO_3$$

Фактор пересчета AgCl на серебро — 0,7526

Мешают Hg^+, Cu^+, Tl^+. Большого количества осадителя (HCl) следует избегать, так как он увеличивает растворимость осадка.

Осаждение тионалидом

Ход анализа. Раствор пробы нагревают до 80—90 °С и при перемешивании добавляют 1 %-ный раствор тионалида в этаноле или в ледяной уксусной кислоте. Образуется объемистый осадок. Применяют 10-кратный избыток осадителя. Горячий раствор фильтруют через фарфоровый фильтрующий тигель № 3 и промывают горячей водой, следя за тем, чтобы отсасывание жидкости происходило не досуха.

Полученный осадок тионалидата серебра $(C_{12}H_{10}ONS)Ag$ разлагается при нагревании до 100 °С и не может служить весовой формой. Осадок в тигле сушат, затем озоляют и прокаливают на газовой горелке до металлического серебра. Остаток растворяют в каплях концентрированной HNO_3, промывают фильтр HNO_3, собирая ее в стакан. Раствор выпаривают досуха для отгона HNO_3, остаток растворяют в воде и определяют серебро осаждением HCl, как описано выше. Методика применима для определения малых содержаний Ag^+ в растворах и дает точные результаты.

Тионалидный комплекс серебра можно после промывания растворить в 50 мл ледяной уксусной кислоты с 4—5 мл 5 н. H_2SO_4 и определить Ag^+ иодометрически. Для этого к раствору добавляют 0,1 г иодида калия KI, 10 мл 1 н. раствора роданида аммония NH_4SCN и избыток 0,02 н. раствора иода. После разбавления водой титруют обратным методом избыток иода 0,02 н. раствором тиосульфата натрия до обесцвечивания в присутствии 2—3 мл 0,5 %-ного раствора крахмала. 1 мл 0,02 н. раствора иода соответствует 0,4316 мг серебра.

Определение серебра в магниевых сплавах

Осаждение хлоридом

Ход анализа. Растворяют 2—3 г сплава (Ag>3 %) в 40—60 мл разбавленной HNO_3 (1 : 1) при нагревании до кипения. Стенки стакана обмывают холодной водой из промывалки и добавляют 10—16 мл разбавленной HCl (1 : 1) для осаждения серебра. После тщательного перемешивания стеклянной палочкой раствор оставляют на 3—4 ч для коагуляции осадка. Отфильтровывают осадок через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают сначала 2 %-ным раствором HNO_3, затем 2—3 раза водой. Сушат при 100 °С, затем при 130 °С до постоянной массы. Фактор пересчета хлорида серебра AgCl на серебро—0,7526

СКАНДИЙ

Определение Sc^{3+} в растворе

Осаждение бензолселенината аммония

Ход анализа. Раствор, содержащий 0,1—3 мг скандия, разбавляют до 50 мл водой в стакане на 100 мл. Нагревают на водяной бане, добавляют каплю 0,1 %-ного раствора метилового оранжевого и нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до появления желтого окрашивания. К горячему раствору добавляют 5 мл 20 %-ного раствора бензолселенината аммония и дают охладиться до комнатной температуры. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий микротигель № 4, промывают 10—15 мл бидистиллята и 10 мл этанола. Сушат при 105 °С в течение 20 мин и взвешивают бензолселенинат скандия состава $(C_6H_5SeO_2)_3Sc$. Фактор пересчета на скандий — 0,09380.

Определение скандия в присутствии циркония

Ход анализа. Раствор с 0,1—3 мг Sc^{3+} и не более десятикратного количества Zr(IV) разбавляют до 50 мл 1 н. раствором HCl и нагревают. Добавляют для осаждения циркония 5 мл 20 %-ного раствора бензолселенината аммония. После охлаждения осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента», хорошо промывают 0,5 %-ным раствором бензолселенината аммония и выбрасывают. Фильтрат со скандием упаривают на водяной бане до 50 мл и проводят определение скандия, как описано выше.

СТРОНЦИЙ

Определение Sr^{2+} в растворе

Осаждение в виде карбоната

Ход анализа. Раствор пробы нейтрализуют по лакмусу аммиаком (1 : 1) и добавляют 2 н. аммиачный раствор карбоната аммония $(NH_4)_2CO_3$ в избытке для осаждения стронция. При перемешивании выдерживают на водяной бане 3—4 ч. Фильтруют через фильтр «синяя лента» и промывают водой, содержащей $(NH_4)_2CO_3$. Осадок с фильтром сушат в фарфоровом тигле, озоляют и слабо прокаливают на газовой горелке. Взвешивают карбонат стронция $SrCO_3$.

Уравнение реакции:

$$SrCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = SrCO_3 + 2NH_4Cl$$

Фактор пересчета $SrCO_3$ на стронций — 0,5935.

Осадок заметно растворим в присутствии больших количеств NH_4Cl и NH_4NO_3. Сильного прокаливания следует избегать, так как карбонат разлагается до SrO. При светло-красном калении его можно полностью перевести в SrO и взвесить. Фактор пересчета SrO на стронций — 0,8456.

Осаждение в виде оксалата

Ход анализа. К 100 мл нейтрального или уксуснокислого горячего раствора пробы добавляют по каплям 0,1 н. раствор оксалата калия $K_2C_2O_4$ при перемешивании. Через 3—4 ч осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента» и промывают насыщенным раствором оксалата

стронция, затем 50 %-ным этанолом. Осадок сушат в фарфоровом тигле, озоляют и осторожно прокаливают при 600 °С до карбоната стронция $SrCO_3$. Уравнение реакции

$$SrCl_2 + K_2C_2O_4 = Sr(C_2O_4) + 2KCl$$

Фактор пересчета $SrCO_3$ на стронций — 0,5935.

Осадок оксалата стронция $Sr(C_2O_4)$ можно отфильтровать через стеклянный фильтрующий тигель № 4 и промыть, как описано выше. Осадок сушат при 100 °С, взвешивают оксалат стронция состава $Sr(C_2O_4) \cdot H_2O$. Фактор пересчета на стронций—0,4525.

СУРЬМА

Определение Sb^{3+} в растворе

Осаждение пирогаллолом

Ход анализа. К раствору пробы Sb^{3+} добавляют немного более расчетного количества сухой сегнетовой соли, чтобы избежать образования осадка основных солей при разбавлении. Добавляют сразу пятикратный избыток 7 %-ного раствора пирогаллола $C_6H_3(OH)_3$ в насыщенном растворе сульфита натрия $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$. Раствор объемом ~100 мл разбавляют водой до 250 мл, смесь мутнеет, образуется шелковистый белый осадок, который после отстаивания становится крупнокристаллическим. Через 2 ч его отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают холодной водой 3—4 раза для удаления избытка пирогаллола. Сушат при 100—105 °С. После просушивания промывают еще 2—3 раза холодной водой, чтобы удостовериться в полноте отмывания пирогаллола. Снова сушат и взвешивают пиррогаллат сурьмы $Sb[O_2C_6H_3(OH)_2]$.

Уравнение реакции

$$SbCl_3 + C_6H_3(OH)_3 + H_2O = Sb[O_2C_6H_3(OH)_2] + 3HCl$$

Фактор пересчета пирогаллата на сурьму — 0,4632.

ТАЛЛИЙ

Определение Tl^{+} и Tl^{3+} в растворе

Осаждение иодидом

Ход анализа. Таллий (III) восстанавливают до таллия (I) насыщением раствора сернистым газом SO_2. Кипятят раствор для удаления избытка SO_2. К слабоазотнокислому раствору при 90 °С добавляют 0,1 н. раствор иодида калия KI до полного осаждения Tl^{+}. Фильтруют раствор через стеклянный фильтрующий тигель № 4, осадок промывают 0,01 н. раствором KI в 1 %-ном растворе уксусной кислоты, под конец промывают несколько раз 8 %-ным водным раствором ацетона. Осадок сушат при 130 °С до постоянной массы. Взвешивают иодид таллия (I) TlI.

Уравнение реакции

$$TlNO_3 + KI = TlI + KNO_3$$

Фактор пересчета TlI на таллий — 0,6170.

Осаждение меркаптобензтиазолом

Ход анализа Раствор пробы Tl^{+} должен быть концентрированным Добавляют на холоду избыток 1 % ного аммиачного раствора меркаптобензтиазола из бюретки по каплям Осадок меркаптобензтиазолата таллия желтоватого цвета (похожего на серу) растворим в воде Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 промывают 2 5 % ным раствором NH_4OH Сушат при 110 °С Взвешивают $(C_7H_4NS_2)Tl$ Фактор пересчета на таллий — 0 5515

Осаждение Tl^{+} тионалидом

Ход анализа Нейтрализуют 10—20 мл (0,1—0 025 г Tl^{+}) раствора 2 н раствором NaOH по фенолфталеину, добавляют 2 г тартрата натрия $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$, 3—5 г цианида калия KCN (для комплексования мешающих элементов) вводят равный объем 2 н раствора NaOH и разбавляют до 100 мл Добавляют 4—5 кратный избыток 5 % ного раствора тионалида в ацетоне Перемешивают и нагревают до кипения, при этом осадок становится кристаллическим Лимонно желтый осадок после охлаждения отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают холодной водой для удаления KCN и ацетоном— для удаления избытка тионалида Осадок сушат при 100 °С и взвешивают тионалидат таллия $Tl(C_{12}H_{10}NOS)$ Фактор пересчета на таллий — 0 4858 В присутствии тартрата цианида и NaOH осаждается только Tl^{+} и Au^{3+}

Осаждение Tl^{+} хроматом

Ход анализа Нейтральный раствор пробы (~1 мг Tl^{+} в 1 мл) нагревают до 70—80 °С, добавляют 20 % ный раствор NH_4OH (4 мл на 100 мл) и 10 % ный раствор хромата калия K_2CrO_4 (10 мл на 100 мл) Смесь оставляют на 12 ч Осадок хромата таллия Tl_2CrO_4 отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, переводя его на фильтр 1 % ным раствором K_2CrO_4, промывают 2—3 раза небольшими порциями 50 % ного этанола до исчезновения желтого окрашивания фильтрата Сушат при 120—130 °С до постоянной массы Взвешивают Tl_2CrO_4 Фактор пересчета на таллий — 0 7789 Мешающие ионы (Al^{3+}, Fe^{3+} Cr^{3+}, Ag^{+}, Bi^{3+} Pb^{2+}, Ba^{2+} и Sr^{2+}) комплексуют добавкой ЭДТА

Осаждение Tl^{3+} диантипирилпропилметаном

Ход анализа К кислому раствору соли Tl^{3+} добавляют сухой хлорид натрия до концентрации Cl^{-} не менее 0,1 н, затем при перемешивании 1 % ный раствор диантипирилпропилметана в уксусной кислоте (1 1) до прекращения образования осадка Дают осадку скоагулировать, отфильтровывают его через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают несколько раз 0 05 % ным раствором диантипирилпропилметана в 1 н HCl, а затем 1 н раствором HCl Сушат при 110—120 °С Фактор пересчета $C_{26}H_{30}O_2N_4 \cdot HTlCl_4$ на таллий — 0 2628 Определению в 3 н HCl не мешают In^{3+}, Bi^{3+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, PO_4^{3-} и AsO_4^{3-}

Определение таллия в магниевых сплавах

Осаждение хроматом

Ход анализа Растворяют 2 г сплава ($Tl < 1$ %) или 1 г ($Tl > 1$ %) в 80—40 мл разбавленной H_2SO_4 (1 5) Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 200 мл, после охлаждения добавляют концентриро

ванный аммиак по каплям до образования мути и сверх того еще 10—15 капель, разбавляют водой до метки и перемешивают Через 20—30 мин отфильтровывают часть раствора через два сухих фильтра белая лента, собирая фильтрат в мерную колбу на 100 мл Первые порции фильтрата (20—30 мл) отбрасывают, в мерную колбу набирают фильтрат до метки Переводят раствор из мерной колбы (100 мл) в стакан на 200 мл, нагревают до 60—70 °С и осаждают таллий добавлением 10 мл 5 % ного раствора хромата калия K_2CrO_4, добавляя его небольшими порциями при хорошем перемешивании стеклянной палочкой с резиновым наконечником Через 10—12 ч осадок отфильтровывают на стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают 4—5 раз 0 5 % ным раствором K_2CrO_4, а затем 5—6 раз 50 % ным этанолом Промывку ведут порциями по 6—7 мл Осадок сушат при 110—120 °С в течение 50—60 мин Взвешивают Tl_2CrO_4 Фактор пересчета на таллий — 0 7789 Метод применяют для определения таллия 0 25 % и более

ТАНТАЛ

Определение танталата TaO_4^{3-} в растворе

Осаждение в виде танталовой кислоты

Ход анализа Щелочной раствор танталата разбавляют до ~200 мл водой и нейтрализуют по каплям разбавленной H_2SO_4 (1 1) по фенолфталеину Кипятят 3 мин до выделения танталовой кислоты $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$ в виде хлопьевидного осадка В присутствии вольфрамата перед кипячением добавляют 10 мл концентрированного NH_4OH Дают смеси отстояться 30 мин при 95 °С и фильтруют через фильтр красная лента промывают горячей водой с несколькими каплями аммиака и 0 5% нитрата аммония Осадок с фильтром сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают при 1000 °С до пятиоксида тантала Ta_2O_5 Уравнение реакции

$$2K_3TaO_4 + 3H_2SO_4 = Ta_2O_5 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

Фактор пересчета Ta_2O_5 на тантал — 0,8191

Осаждение купфероном

Ход анализа Раствор танталата разбавляют 2 н раствором H_2SO_4 до 200—300 мл и добавляют при 20 °С 6 % ный раствор купферона На 100 мг TaO_4^{3-} применяют 10 мл раствора купферона Когда осадок скоагулирует, его отфильтровывают через фильтр красная лента К фильтрату добавляют 1—2 мл раствора купферона, если раствор замутился, то его еще раз фильтруют через тот же фильтр На фильтре осадок промывают горячей водой В фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 1000 °С в закрытом тигле до Ta_2O_5 Фактор пересчета на тантал — 0,8191

Определение тантала и ниобия в сталях, не содержащих вольфрама

Осаждение фениларсоновой кислотой

Ход анализа Растворяют 1—2 г стали в 30 мл концентрированной HCl и 10 мл концентрированной HNO_3 в стакане на 300 мл Раствор выпаривают досуха и остаток слегка прокаливают Добавляют к остатку 10

мл концентрированной HCl и нагревают до растворения солей. Разбавляют раствор с осадком горячей водой до 200 мл, нагревают до 90 °С и вводят 40 мл 3 %-ного раствора фениларсоновой кислоты для осаждения TaO_4^{3-} и NbO_4^{3-} и оставляют на ночь. Осадок танталовой, ниобиевой и кремниевой кислот отфильтровывают через фильтр синяя лента и промывают 1 %-ной HCl, затем 2 %-ным раствором нитрата аммония.

Осадок с фильтром в платиновом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 1000 °С. Для удаления диоксида кремния остаток обрабатывают 6 мл концентрированной H_2SO_4 и несколькими каплями концентрированной HF.

Необходимо следить, чтобы при удалении SiO_2 был избыток H_2SO_4 во избежание потерь тантала. Содержимое чашки выпаривают до прекращения выделения паров H_2SO_4. Остаток слегка прокаливают в муфельной печи при 800 °С и сплавляют с пиросульфатом калия $K_2S_2O_7$. Плав выщелачивают водой в стакане на 300 мл. Содержимое стакана разбавляют горячей водой до 200 мл, добавляют 8 мл концентрированной HCl и выдерживают 1 ч при 90 °С. При этом вследствие гидролиза в осадок выпадает большая часть тантала и ниобия в виде белых хлопьев. В раствор вводят 40 мл 3 %-ного раствора фениларсоновой кислоты для полноты осаждения Ta и Nb. Смесь нагревают еще 30 мин и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают горячим 1 %-ным раствором HCl, затем еще 2 раза водой. Осадок в фарфоровом тигле (можно в платиновом) сушат, озоляют и прокаливают при 1000 °С. Взвешивают сумму Ta_2O_5 и Nb_2O_5.

Если в стали присутствует вольфрам, то он будет выделен совместно с танталом и ниобием. Титан, если он присутствует в стали, так же будет выделен в осадок с танталом и ниобием. Для определения поправки на титан осадок в тигле сплавляют с пиросульфатом калия $K_2S_2O_7$, выщелачивают 20 мл разбавленной H_2SO_4 (1 : 4), переводят раствор в мерную колбу на 100 мл, разбавляют до метки и определяют TiO_2 фотометрическим методом. Содержание TiO_2 вычитают из массы пятиоксидов тантала и ниобия.

Раздельное определение тантала и ниобия в растворе

Осаждение N-бензоил-N-фенилгидроксиламином

Ход анализа. К анализируемому раствору (или аликвотной части, после выщелачивания плава с $K_2S_2O_7$ — см. выше) добавляют сухой винной кислоты до 5 %, добавляют 20 %-ный раствор ацетата аммония до pH 3,5—6,5 (при больших содержаниях Ta—до pH 6), разбавляют водой до 350 мл, нагревают до кипения и осаждают ниобий добавлением по каплям 10 %-ного раствора N-бензоил-N-фенилгидроксиламина в этаноле. Выпавший осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают 0,1 %-ным раствором осаждающего реактива, сушат в фарфоровом тигле и прокаливают осадок при 1000 °С, взвешивают пятиоксид ниобия Nb_2O_5.

К фильтрату добавляют по каплям разбавленную H_2SO_4 (1 : 1) до pH 1,0 и нагревают на водяной бане 45 мин. Выделившийся осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают 0,1 %-ным раствором реактива, сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают до пятиоксида тантала. Взвешивают Ta_2O_5.

ТЕЛЛУР

Определение теллурита TeO_3^{2-} и теллурата TeO_4^{2-} в растворе

Выделение в виде элементного теллура

Ход анализа 1 К 100 мл раствора теллурита или теллурата добавляют 25 мл концентрированной HCl, 20 мл 15 %-ного раствора гидразина гидрохлорида $(NH_2)_2 \cdot HCl$ и 50 мл насыщенного раствора сернистой кислоты H_2SO_3, нагревают до кипения. Кипятят 5—10 мин с обратным шариковым холодильником и оставляют еще на 2 ч при 60—70 °С. Выделяется черный осадок элементного теллура, который отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают сначала горячей водой, затем этанолом и наконец, эфиром. Осадок сушат при 105 °С до постоянной массы. Взвешивают теллур. Уравнение реакции

$$K_2TeO_3 + (NH_2)_2 \cdot HCl + HCl = Te + 2KCl + 3H_2O + N_2$$

2 Кислый раствор теллурита TeO_3^{2-} нейтрализуют аммиаком (1 : 1) по каплям до запаха и слегка нагревают. Добавляют по каплям желтый сульфид аммония $(NH_4)_2S$ до тех пор, пока образующийся в начале осадок полностью растворится. Далее добавляют к раствору 20—25 мл насыщенного раствора сульфита натрия $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ и кипятят 20 мин. Теллур при этом выделяется и коагулирует. Раствор разбавляют до 200—300 мл, добавляют еще 5—10 мл раствора Na_2SO_3 и кипятят 5 мин. Осадок отфильтровывают и обрабатывают далее как в п. 1.

Уравнение реакции

$$Na_2TeS_4 + 3Na_2SO_3 = Te + 3Na_2S_2O_3 + Na_2S$$

ТИТАН

Определение Ti^{4+} в растворе

Выделение в виде титановой кислоты (оксигидрата)

Ход анализа. К 2 н. уксуснокислому раствору пробы добавляют 2—3 г ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и нагревают до кипения. Титан Ti^{4+} полностью выделяется в осадок состава $TiO(OH)_2$. Горячий раствор фильтруют через фильтр красная лента и промывают осадок горячим 0,1 н. раствором уксусной кислоты. Осадок в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 800 °С до диоксида титана TiO_2. Уравнения реакций

$$TiCl_4 + 3H_2O = TiO(OH)_2 + 4HCl,$$

$$TiO(OH)_2 = TiO_2 + H_2O$$

Фактор пересчета TiO_2 на титан — 0,5995, на титанат-ион TiO_4^{2-} — 1,2002.

Сульфат титана $Ti(SO_4)_2$ из слабокислого раствора также полностью выделяется в осадок при кипячении в силу гидролиза. Осаждают Ti^{4+} из кислых растворов действием NH_4OH, KOH и $(NH_4)_2S$. Методика позволяет отделять Ti^{4+} от Al^{3+}, Cr^{3+} и Fe^{3+}.

Осаждение о-оксихинолином

Ход анализа. К 150 мл раствора пробы добавляют 1 г сухой винной кислоты и 0,5 г ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до начала образования мути. Добавляют 3 мл ледяной уксусной кислоты, нагревают до 60 °С и добавляют 3 %-ный ацетатный раствор *о*-оксихинолина до полного осаждения Ti^{4+}. Кипятят еще 10 мин. Фильтруют горячий раствор через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают осадок горячей водой (под конец холодной), сушат при 110 °С и взвешивают оксинат состава $TiO(C_9H_6ON)_2$. Фактор пересчета на титан — 0,1361.

Осадок на фильтре после промывания можно растворить в 2 н. HCl и определить Ti^{4+} броматометрически. 1 мл 0,1 н. раствора бромата калия $KBrO_3$ соответствует 0,5988 мг титана.

Осаждение купфероном

Ход анализа. К кислому раствору пробы добавляют десятикратный избыток 5 %-ного раствора ЭДТА, нейтрализуют раствор добавлением 10 %-ного раствора ацетата аммония по метиловому оранжевому. Разбавляют раствор водой до ~400 мл, охлаждают до 10 °С и медленно при помешивании добавляют 6 %-ный холодный раствор купферона до полного осаждения Ti^{4+}. Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают холодным 0,5 %-ным раствором купферона. В фарфоровом тигле осадок сушат, озоляют и прокаливают при 950—1000 °С до диоксида титана TiO_2. Фактор пересчета на титан — 0,5995.

ТОРИЙ

Определение тория Th^{4+} в растворе

Осаждение аммиаком

Ход анализа. Горячий минеральнокислый раствор пробы нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до pH 6—7 по индикатору феноловому красному (0,1 %-ный раствор в 20 %-ном этаноле), добавив 3—5 г нитрата аммония NH_4NO_3. Осадок $Th(OH)_4$ отфильтровывают через фильтр красная лента и промывают 0,01 н. раствором нитрата аммония. Осадок в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 1100 °С до диоксида тория ThO_2. Уравнение реакции

$$Th(NO_3)_4 + 4NH_4OH = ThO_2 + 4NH_4NO_3 + 2H_2O$$

Фактор пересчета ThO_2 на торий — 0,8788.

Осаждение щавелевой кислотой

Ход анализа. К горячему раствору пробы 1 н. по HCl, добавляют избыток насыщенного раствора щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Дают стоять смеси 12—24 ч. Осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают 0,2 н. раствором HCl с 1 % $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают при 1100 °С до диоксида тория ThO_2. Уравнения реакций

$$Th(NO_3)_4 + 2H_2C_2O_4 = Th(C_2O_4)_2 + 4HNO_3,$$

$$Th(C_2O_4)_2 = ThO_2 + 2CO + 2CO_2$$

Фактор пересчета ThO_2 на торий — 0,8788.

Осаждение о-оксихинолином

Ход анализа. К кислому раствору пробы добавляют 1 г сухого гидроксиламина солянокислого $NH_2OH \cdot HCl$ и нагревают до обесцвечивания

Добавляют 2—3 капли 0,2 %-ного этанольного (60 : 40) раствора метилового красного и нейтрализуют раствор аммиаком (1 : 1) до перехода окраски в желто-красную. При этом раствор должен оставаться прозрачным. Добавляют к раствору ледяную уксусную кислоту до концентрации 2,5 % CH_3COOH в растворе. Нагревают до кипения и по каплям добавляют 3 %-ный ацетатный раствор *о*-оксихинолина до прекращения образования осадка (мути) в месте падения капли. Добавляют несколько капель 30 %-ного раствора ацетата аммония. Если при этом осадка не образуется, то это значит, что *о*-оксихинолина введено достаточно. Добавляют еще 20 мл раствора ацетата аммония. После осаждения желтый осадок оксината тория $[Th(C_9H_6ON)_4](C_9H_7ON)$ отфильтровывают через фильтр красная лента и промывают теплой водой. Осадок с фильтром сушат в фарфоровом тигле, озоляют, засыпают слоем щавелевой кислоты и осторожно прокаливают при 1100 °С до ThO_2. Фактор пересчета ThO_2 на торий — 0,8788.

Осадок можно растворить в 2 н. HCl и определить Th^{4+} броматометрически: 1 мл 0,1 н. раствора $KBrO_3$ соответствует 1,4507 мг тория.

Осаждение купфероном

Ход анализа. К раствору пробы добавляют 3—5 г ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и 6 %-ный холодный раствор купферона до полного осаждения Th^{4+}. Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают 0,5 %-ным раствором купферона, сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают при 1100 °С до ThO_2. Фактор пересчета на торий — 0,8788.

Определение тория в магниевых сплавах

Осаждение фениларсоновой кислотой

Ход анализа. Растворяют 0,5—0,25 г сплава (при 2—5 % Th) в 50 мл разбавленной HCl (1 : 2) в стакане на 400 мл. Нагревают до полного растворения сплава, добавляют 150 мл воды, нейтрализуют по каплям аммиаком (1 : 1) до появления мути $Th(OH)_4$, которую растворяют добавкой 2—3 капель HCl (1 : 2). Добавляют 4 мл 50 %-ной уксусной кислоты и осаждают торий Th^{4+} 2 %-ным раствором фениларсоновой кислоты (10 мл на 1 мг Th^{4+}). Раствор с осадком нагревают до кипения (не бурного), дают немного остыть и скоагулировавший осадок отфильтровывают через фильтр белая лента. Промывают осадок на фильтре 10—12 раз 1 %-ным раствором уксусной кислоты, в фарфоровом тигле сушат, озоляют, и прокаливают при 1000—1050 °С в течение 3 ч. Взвешивают диоксид тория ThO_2. Фактор пересчета ThO_2 на торий — 0,8788.

Осаждение должно проводиться в 2 %-ной CH_3COOH или HCl. Определяют 0,5—5 % тория. Мешает цирконий.

Осаждение щавелевой кислотой

Ход анализа. Растворяют 0,5 г сплава (при $Th < 1$ %) в 20 мл разбавленной HCl (1 : 1), предварительно добавив 20 мл воды, под конец при нагревании. Стенки стакана смывают 50—60 мл горячей воды из промывки, добавляют 50 мл 25 %-ного раствора хлорида аммония, 2 капли 0,2 %-ного раствора метилового оранжевого и нейтрализуют концентрированным аммиаком по каплям до появления желтого окрашивания раствора и еще 20 капель аммиака. Раствор с осадком $Th(OH)_4$ нагревают до коагуляции и фильтруют через фильтр белая лента, промывают 7—8 раз 2 %-ным холодным раствором хлорида аммония и раст-

воряют на фильтре в 20 мл горячей HCl (1 1), промывают фильтр 2 %-ной горячей HCl Раствор собирают в стакан, в котором производилось осаждение аммиаком и упаривают до ~1—2 мл Прибавляют 50 мл 1 %-ного раствора HCl и осаждают Th^{4+} добавлением 30 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты при перемешивании Раствор с осадком нагревают до кипения и оставляют остыть в течение 4—6 ч Осадок отфильтровывают через два фильтра белая лента и промывают 6— раз холодным 3 %-ным раствором щавелевой кислоты Осадок в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают 1—2 ч при 900—950 °С Взвешивают диоксид тория Фактор пересчета ThO_2 на торий — 0 8788

Цирконий определению не мешает мешают РЗЭ и иттрий

УГЛЕРОД

Определение углерода в карбонатах

Метод прокаливания

Ход анализа Пробу хорошо растирают и высушивают до постоянной массы при 100 °С для удаления влаги Навеску карбоната в платиновом тигле или чашке прокаливают на газовой или дутьевой горелке до постоянной массы После охлаждения в эксикаторе взвешивают Потеря массы соответствует содержанию CO_2 Уравнения реакций

$$CaCO_3 = CaO + CO_2,$$

$$Fe_2(CO_3)_3 = Fe_2O_3 + 3CO_2$$

Фактор пересчета CO_2 на CO_3^{2-} — 1 3635, на углерод — 0 2729 Проба должна быть сухой и не иметь других веществ, разлагающихся при прокаливании Методика не применима для определения CO_3^{2-} в карбонате бария и карбонатах щелочных металлов

Определение цианида в растворе

Осаждение нитратом серебра

Ход анализа К раствору пробы добавляют избыток 0,1 н раствора нитрата серебра $AgNO_3$ и несколько капель разбавленной HNO_3 (1 1) Перемешивают и оставляют при 20 °С на 2—3 ч Нагревать нельзя! Осадок AgCN отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 промывают холодной водой, сушат при 100 °С Взвешивают цианид серебра AgCN Уравнение реакции

$$KCN + AgNO_3 = AgCN + KNO_3$$

Фактор пересчета AgCN на CN^- — 0,1943

Для осаждения CN^- необходимо применять избыток $AgNO_3$, так как вначале образуется растворимый комплекс $K[Ag(CN)_2]$, который в избытке $AgNO_3$ переходит в осадок AgCN Из комплексных солей Ni^{2+}, Cd^{2+} и Zn^{2+} цианид осаждается этой методикой Из более устойчивых комплексов Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+} цианид не осаждается Из $Hg(CN)_2$, который не диссоциирует в растворе, цианид также не осаждается $AgNO_3$ Для определения цианида в $Hg(CN)_2$ к раствору пробы добавляют порошок металлического цинка, восстановленную ртуть отфильтровывают, в фильтрате определяют CN^-, как описано выше

УРАН

Определение уранил-иона UO_2^{2+} в растворе

Осаждение аммиаком

Ход анализа. Раствор пробы нагревают до 70 °С и нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до запаха. Нагревают далее до полной коагуляции осадка диураната аммония $(NH_4)_2U_2O_7$. Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают горячей водой, сушат в платиновом тигле, озоляют и прокаливают при 1000 °С до получения зеленого смешанного оксида U_3O_8 ($UO_2 \cdot 2UO_3$). Фактор пересчета U_3O_8 на уран — 0,8480.

Мешают осаждению щелочные и щелочноземельные металлы, так как они образуют желтые осадки уранатов.

Осаждение гидроксидом натрия

Ход анализа. Слабокислый раствор, содержащий ~200 мг урана, нейтрализуют по каплям 20 %-ным раствором $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ до щелочной реакции по метиловому красному. Затем добавляют еще такой же объем раствора Na_2CO_3. Раствор комплекса $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ отфильтровывают от осадка посторонних ионов через фильтр красная лента и промывают водой. Осадок растворяют в разбавленной HNO_3 (1 : 2) и снова осаждают раствором Na_2CO_3, как и в первый раз. Оба фильтрата объединяют и осаждают уран 2 н. раствором NaOH, избегая большего избытка осадителя. Осадок диураната $Na_2U_2O_7 \cdot 6H_2O$ отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают 0,1 %-ным раствором $NaNO_3$, затем 0,1 %-ным раствором NH_4NO_3 и, наконец, водой. Фильтр с осадком сушат в тигле не завертывая. Затем отделяют осадок от фильтра. Озоляют фильтр в тигле с несколькими каплями концентрированной HNO_3. Переносят основной осадок в тигель и прокаливают осадок при 600 °С до постоянной массы. Взвешивают пироуранат натрия $Na_2U_2O_7$. Фактор пересчета на уран — 0,7509.

Осаждение гидрофосфатом аммония

Ход анализа. Раствор пробы с 200—300 мг урана (после растворения в царской водке) упаривают до ~15 мл, добавляют 10 мл 3 %-ного раствора винной кислоты и 10 мл 0,1 н. раствора ЭДТА. Нагревают до кипения и проводят осаждение добавлением 10 мл 0,2 М раствора гидрофосфата аммония $(NH_4)_2HPO_4$. Через 5 мин устанавливают pH 4—5 по ализариновому красному, добавив 2—3 капли 0,1 %-ного водного раствора индикатора, окраска должна быть фиолетовой. Через 10 мин горячий раствор фильтруют на фильтр белая лента, промывают горячим 2 %-ным раствором NH_4Cl, содержащим 0,1 % ЭДТА.

При 80 °С в растворе образуется бледно-желтый осадок состава $(NH_4)UO_2PO_4 \cdot 3H_2O$. При 120 °С и до 220 °С этот осадок теряет воду, но остается сильно гигроскопичным. При 400 °С возникает UO_2HPO_4, который также гигроскопичен. При дальнейшем нагревании осадок переходит в пирофосфат уранила $(UO_2)_2P_2O_7$, который устойчив в узких температурных границах. При 900 °С осадок полностью переходит в пирофосфат состава $U_2O_3P_2O_7$. Прокаливание проводят при 1000 °С до постоянной массы. Взвешивают $U_2O_3P_2O_7$. Фактор пересчета на уран — 0,6821.

Осаждение о оксихинолином

Ход анализа Раствор пробы должен содержать 1—2 % уксусной кислоты Если раствор содержит минеральную кислоту, то к нему добавляют ацетата аммония для создания буферности раствора Нагревают раствор до кипения и проводят осаждение 3 % ным ацетатным раствором о оксихинолина Раствор с осадком нагревают на водяной бане до коагуляции осадка и после остывания фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 Осадок промывают сначала горячей водой, затем холодной Осадок оксината уранила $UO_2(C_9H_6ON)_2(C_9H_6ON)$ сушат при 105—110 °С и взвешивают Фактор пересчета на уран — 0 3384

Осадок можно отфильтровать через фильтр красная лента, промыть его как описано выше, затем в фарфоровом тигле просушить озолить и прокалить при 1000 °С до оксида U_3O_8 Фактор пересчета на уран — 0 8480

Осадок можно растворить в 2 н HCl и уран определить бромато метрически 1 мл 0,1 н раствора $KBrO_3$ соответствует 1,9800 мг урана

Осаждение купфероном

Ход анализа В 2—8 % ном растворе H_2SO_4 осаждают уран (IV) добавлением 6 % ного раствора купферона малыми порциями при перемешивании Выпадает осадок комплекса $U(C_6H_5O_2N_2)_4$, который отфильтровывают через фильтр красная лента Промывают осадок 5 % ным раствором H_2SO_4 с 0,15 % ми купферона Осадок в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 1000 °С до оксида U_3O_8 Фактор пересчета на уран — 0 8480

Эту методику используют для отделения урана (IV) от Fe^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+} Mg^{2+} и V(V) Раздельное осаждение проводят при различной кислотности При содержании 12 % и более H_2SO_4 осаждают Fe^{3+} и V (V) при кислотности ниже 4 % H_2SO_4 осаждают Al^{3+}, Zn^{2+}, Ca^{2+} и Mg^{2+} Поэтому сначала осаждают Fe^{3+} и V (V) при 12 % H_2SO_4 затем при 5—7 % H_2SO_4 осаждают уран (IV), при разбавлении раствора ниже 4 % H_2SO_4 осаждают другие элементы

Осаждение хинальдиновой кислотой

Ход анализа К раствору пробы добавляют 5—7 г сухого хлорида аммония NH_4Cl, разбавляют до 120 мл и нагревают до кипения К горячему раствору добавляют при перемешивании по каплям избыток 3 3 % ного раствора хинальдиновой кислоты Осадок $UO_2(C_{10}H_6O_2N)_2$ отфильтровывают через фильтр красная лента и промывают горячим 5 % ным раствором уротропина с 5 % нитрата аммония до отрицательной реакции на Cl^- Осадок сушат в фарфоровом тигле озоляют и прокаливают при 1000 °С до оксида U_3O_8 Фактор пересчета на уран — 0 8480

ФОСФОР

Определение фосфата PO_4^{3-} в растворе

Осаждение магнезиальной смесью

Ход анализа К раствору пробы добавляют несколько капель концентрированной HCl Раствор должен быть не разбавленным Добавляют избыток кислого раствора магнезиальной смеси и 10 мл насыщенного раствора хлорида аммония NH_4Cl Нагревают раствор до кипения и

добавляют по каплям 2,5 %-ный раствор аммиака. Выпадает кристаллический осадок фосфата магнийаммония $Mg(NH_4)PO_4$. Добавляют далее раствор аммиака до явно щелочной реакции (до запаха). Дают остыть и добавляют еще 1/5 объема концентрированного NH_4OH. Через 10 мин осадок отфильтровывают через фильтр белая лента, промывают холодной водой, содержащей 2 % аммиака и 0,5 % нитрата аммония, до удаления Cl^- иона. Осадок в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 1100 °C короткое время. Взвешивают пирофосфат магния $Mg_2P_2O_7$. Фактор пересчета на PO_4^{3-} — 0,8534, на фосфор — 0,2783; на P_2O_5 — 0,6377.

Реактив

Магнезиальная смесь. Растворяют 5,5 г хлорида магния $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ и 10 г хлорида аммония NH_4Cl в 100 мл воды. Добавляют к раствору по каплям концентрированную HCl до слабокислой реакции по метиловому оранжевому.

Осаждение молибдатом аммония

Ход анализа. К 50 мг PO_4^{3-} в 50 мл слабоазотнокислого раствора в объемистом стакане, добавляют 30 мл 30 %-ного раствора нитрата аммония NH_4NO_3 и 10—15 мл 25 %-ной HNO_3 и нагревают до кипения. К горячему раствору добавляют при размешивании 3 %-ный раствор молибдата аммония. На 50 мг PO_4^{3-} расходуют 120—130 мл раствора. Через 15 мин осадок отфильтровывают на фильтр синяя лента, промывают декантацией, затем на фильтре промывной жидкостью (50 г NH_4NO_3 и 40 мл 25 %-ной HNO_3 в 1 л воды).

Для отделения от мешающих элементов осадок переосаждают. Для этого его растворяют на фильтре в 10 мл горячего 8 %-ного раствора аммиака, добавляют 20 мл 30 %-ного раствора NH_4NO_3, 30 мл воды и 100 мл 3 %-ного раствора молибдата аммония, нагревают до кипения и добавляют 20 мл 25 %-ного раствора HNO_3. Желтый осадок $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают промывной жидкостью (см. выше). Сушат осадок при 160 °C и взвешивают. Осадок в конце прокаливания окрашивается в зеленый цвет, после этого к нему добавляют несколько кристалликов NH_4NO_3 и $(NH_4)_2CO_3$ и снова просушивают при 160 °C. Взвешивают $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$. Фактор пересчета на PO_4^{3-} — 0,05061, на P_2O_5 — 0,03784.

Этой методикой отделяют PO_4^{3-} от Fe^{3+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} и Mg^{2+}. Мешают HCl, хлориды, фториды и органические кислоты. При больших количествах PO_4^{3-} методику используют только для отделения от других элементов. После осаждения и отфильтровывания, как описано выше, осадок растворяют в аммиаке и осаждают PO_4^{3-} в растворе магнезиальной смесью. Взвешивают $Mg_2P_2O_7$.

Реактив

Молибдат аммония, 3 %-ный раствор. Всыпают 30 г молибдата аммония малыми порциями в 700 мл кипящей воды, перемешивают до полного растворения и охлаждают. При появлении белой мути прибавляют концентрированный аммиак по каплям до растворения мути, но не более чем до появления слабого запаха. Объем раствора

доводят до 1 л и после суточного стояния фильтруют через два фильтра белая лента. Хранят в склянке из темного стекла.

Осаждение в виде фосфата таллий серебра

Ход анализа. К точно нейтральному раствору пробы добавляют 10 мл 4%-ного раствора ацетата таллия (I) и по каплям при перемешивании 10 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра $AgNO_3$. Если $AgNO_3$ добавлять быстро, то выпадает осадок Ag_3PO_4. Комплекс Ag_2TlPO_4 белого цвета. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают 70%-ным этанолом и затем эфиром, так как осадок фосфата заметно растворим в воде. Осадок сушат в вакууме эксикаторе и взвешивают Ag_2TlPO_4. Уравнение реакции:

$$Na_2HPO_4 + CH_3COOTl + 2AgNO_3 = Ag_2TlPO_4 + 2NaNO_3 +$$
$$+ CH_3COOH$$

Фактор пересчета Ag_2TlPO_4 на PO_4^{3-} — 0,1844.

Если исходный раствор кислый, то его нейтрализуют по каплям 2 н. раствором KOH по метиловому оранжевому до щелочной реакции, затем нейтрализуют 2 н. раствором HNO_3 до кислой реакции, которую нейтрализуют 2 н. раствором NH_4OH. Избыток аммиака удаляют кипячением.

Определение фосфора в феррованадии

Выделение молибдатом аммония и осаждение магнезиальной смесью

Ход анализа. Растворяют 0,5—1 г феррованадия в стакане на 300 мл в 20—30 мл концентрированной HNO_3, добавляют 10 мл концентрированной HCl и выпаривают досуха. Остаток смачивают 10 мл концентрированной HCl и снова выпаривают досуха. Выпаривание с HCl повторяют еще дважды, затем сухой остаток оставляют на плите 25—30 мин при 120—130 °C.

Растворяют соли в 20 мл концентрированной HCl при нагревании, разбавляют равным объемом воды, отфильтровывают кремниевую и вольфрамовую кислоты через фильтр белая лента и промывают разбавленной HCl (5:95). Основной фильтрат сохраняют.

Фильтр с осадком в платиновом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 500—600 °C. После охлаждения к остатку добавляют 2—3 капли воды, 2—3 капли концентрированной H_2SO_4, 6 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Остаток растворяют в воде и присоединяют к основному фильтрату.

Добавляют к фильтрату 15 мл концентрированной HNO_3 и выпаривают до 10—15 мл. Добавляют еще раз 20 мл HNO_3 и выпаривают до 10—15 мл для удаления HCl. Добавляют еще 10 мл HNO_3 и разбавляют до 100 мл водой. Добавляют к раствору 3—5 мл 4%-ного раствора перманганата калия $KMnO_4$ до появления малинового окрашивания для окисления H_3PO_3 до H_3PO_4. Раствор кипятят до выделения бурого осадка $MnO(OH)_2$, который растворяют добавлением по каплям 15%-ного раствора нитрита калия KNO_2. Раствор кипятят до удаления оксидов азота.

Нейтрализуют раствор концентрированным аммиаком до начала выпадения осадков гидроксидов, которые растворяют несколькими каплями HNO_3 (1:1) и дают избыток 2 мл на 100 мл раствора. Добавляют

25 мл раствора нитрата аммония (500 г/л), 25 мл раствора гидроксил амина солянокислого (150 г/л) [для восстановления V (V)], 80 мл тонкой струйкой 5 %-ного раствора молибдата аммония, перемешивают и оставляют на ночь (или 12 ч).

Осадок фосфоромолибдата аммония $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_4$ отфильтровывают, через фильтр синяя лента с фильтробумажной массой, промывают промывной жидкостью (50 г NH_4NO_3 и 40 мл 25 %-ной HNO_3 в 1 л воды). Растворяют осадок горячим раствором аммиака (1:1), собирая раствор в стакан, в котором проводилось осаждение. Фильтр промывают 3—4 раза аммиаком (1:20), а затем горячей водой. Раствор упаривают до ~100 мл, прибавляют 2—3 г лимонной кислоты и HCl (1:1) до слабокислой реакции, добавляют 50 мл раствора магнезиальной смеси и аммиак (1:1) до появления запаха. После 3—4 ч стояния осадок $Mg(NH_4)PO_4$ отфильтровывают через фильтр синяя лента и промывают 1 %-ным раствором NH_4OH. Фильтр с осадком сушат в фарфоровом тигле, озоляют и прокаливают при 1000—1050 °C до постоянной массы. Взвешивают пирофосфат магния. Фактор пересчета $Mg_2P_2O_7$ на фосфор — 0,2783.

ФТОР

Определение F^- в растворе

Осаждение в виде фторида кальция

Ход анализа. Слабоуксуснокислый раствор пробы, содержащий 2 г ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, разбавляют водой до 200 мл и нагревают до начала кипения. Осаждают фторид добавлением по каплям горячего 5 %-ного раствора хлорида кальция $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Чем медленнее вводят раствор осадителя, тем крупнее получают кристаллы осадка. Через 2 ч осадок отфильтровывают на фильтр синяя лента, промывают холодной водой до удаления Cl^--иона. Фильтр с осадком в платиновом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 600 °C до постоянной массы. Взвешивают CaF_2. Фактор пересчета на фтор — 0,4867. Уравнение реакции

$$Na_2F_2 + CaCl_2 = CaF_2 + 2NaCl$$

Если в осадке CaF_2 имеется примесь SiO_2, то после озоления фильтра осадок выпаривают с несколькими каплями концентрированной HF. Остаток прокаливают и взвешивают CaF_2.

При анализе фтористоводородной кислоты или кислых фторидов раствор нейтрализуют 20 %-ным раствором карбоната натрия по каплям. После нагревания добавляют раствор $CaCl_2$, при этом выпадает осадок CaF_2 и $CaCO_3$. Осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают, как описано выше. Осадок в тигле после охлаждения смачивают уксусной кислотой и выпаривают на водяной бане досуха. Остаток ацетата кальция растворяют в воде в стакане, затем CaF_2 отфильтровывают, промывают холодной водой, сушат, озоляют и прокаливают, как описано выше. При таком осаждении получают легко фильтруемый осадок CaF_2.

Осаждение в виде фторхлорида свинца

Ход анализа. В нейтральном растворе, содержащем ~200 мг фторида, устанавливают pH 4,1—4,8 по метиловому красному по желто-красной окраске (область перехода окраски). Добавляют на холоду 300 мл на-

сыщенного раствора хлорида свинца $PbCl_2$. Через 12 ч фильтруют на стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают насыщенным раствором $PbClF$ и немного водой. Осадок сушат при 130—140 °C. Взвешивают $PbClF$. Уравнение реакции

$$Na_2F_2 + 2PbCl_2 = 2PbClF + 2NaCl$$

Фактор пересчета PbClF на фтор — 0,07261.

Осадок после прокаливания можно растворить в 2 н. HNO_3 и определить хлорид аргентометрически. Уксусная и винная кислоты мешают осаждению вследствие буферного влияния, магний также мешает. Обращают особое внимание на точное установление pH.

Осаждение в виде фторида лантана

Ход анализа. К раствору 10—100 мг фторида в 100 мл добавляют ледяную уксусную кислоту до концентрации 1 н. и 1—3 г ацетата аммония CH_3COONH_4. На холоду добавляют 1 н. раствор ацетата лантана $(CH_3COO)_3La$ в избытке. Кипятят 30 мин и после охлаждения фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3. Промывают осадок теплой водой, содержащей немного CH_3COOH. Сушат при 110 °C до постоянной массы. Взвешивают фторид лантана LaF_3. Уравнение реакции

$$3Na_2F_2 + 2(CH_3COO)_3La = 2LaF_3 + 6CH_3COONa$$

Осадок LaF_3 адсорбирует ацетат лантана, поэтому методику чаще применяют для выделения малых количеств фторида из смесей.

Осаждение хлоридом трифенилолова

Ход анализа. К раствору с pH 4—8, содержащему 2—10 мг фторида, добавляют 2 мл 2 %-ного раствора хлорида трифенилолова $C_{18}H_{15}ClSn$ в хлороформе и хорошо перемешивают. Через 30 мин осадок фторида трифенилолова $C_{18}H_{15}FSn$ отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают два раза по 15 мл насыщенного водного раствора осаждающего реактива и 5 мл 0,1 %-ного раствора реагента в хлороформе. Осадок $C_{18}H_{15}FSn$ сушат при 110 °C до постоянной массы. Фактор пересчета на фтор — 0,04787. Определению не мешают PO_4^{3-}, BO_3^{3-}, Al^{3+} и Fe^{3+}.

ХЛОР

Определение Cl^- в растворе

Осаждение нитратом серебра

Ход анализа. К раствору пробы объемом ~150 мл, добавляют 1—2 мл концентрированной HNO_3 и по каплям 0,1 н. раствор нитрата серебра $AgNO_3$. Небольшой избыток $AgNO_3$ определяют по коагуляции образующегося осадка AgCl. При размешивании нагревают до кипения и оставляют на 2—3 ч в затенении. Раствор декантируют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 0,5 %-ным раствором HNO_3, промывают осадок на фильтре тем же раствором HNO_3, затем водой и этанолом. Сушат при 120—130 °C. Взвешивают хлорид серебра AgCl. Уравнение реакции

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$$

Фактор пересчета на хлор — 0,2474.

Можно проводить определение в свободной HCl, но непременно на холоду. Тяжелые металлы мешают осаждению, так как вследствие от

носительно низкой кислотности осадок AgCl загрязняется основными солями металлов Эти металлы предварительно отделяют из раствора подходящим осадителем (NH_4OH, NaOH, Na_2CO_3 или H_2S) Избыток осадителя должен быть затем удален из раствора Восстанавливающие ионы (Fe^{2+}, Sn^{2+}) должны отсутствовать Мешает также Hg^{2+} так как образует малодиссоциирующее соединение $HgCl_2$ Соосаждаются ионы металлов Fe^{3+}, Sn (IV), Bi^{3+} и Sb^{3+}

Определение хлората ClO_3^- в растворе

Осаждение нитроном

Ход анализа Растворяют ~100 мг хлорат иона ClO_3^- в 60 мл воды К нейтральному раствору добавляют 1 мл 2 н H_2SO_4 и нагревают до кипения Для осаждения хлората добавляют к горячему раствору 10 мл ацетатного раствора нитрона на каждые 100 мг ClO_3^- Осаждающий реактив готовят растворением 10 г нитрона в 5 мл ледяной уксусной ки слоты и 85 мл воды После охлаждения дают смеси постоять 2—3 ч в воде со льдом и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 Промывают осадок холодным насыщенным раствором нитрон хлората, а затем 6 порциями по 2 мл ледяной воды Сушат при 105 °С в су шильном шкафу до постоянной массы Нельзя допускать перегрева осад ка во избежание взрыва Взвешивают нитрон хлорат ($C_{20}H_{16}N_4$) $HClO_3$ Фактор пересчета на ClO_3^- — 0,2103, на $HClO_3$ — 0,2128

Осаждение α динафто диметиламином

Ход анализа К раствору пробы добавляют 10 мл 2 н H_2SO_4, нагревают до кипения и добавляют 10 мл раствора осаждающего реагента (10 г α динафто диметиламина растворяют в 50 мл ледяной уксусной кисло ты и добавляют 50 мл воды) После охлаждения дают постоять 3 ч и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 Промывают хо лодной водой Сушат 1 ч при 110 °С Взвешивают $(C_{10}H_7CH_2)_2NH$ $HClO_3$ Фактор пересчета на ClO_3^- — 0 2185, на $HClO_3$ — 0 2212

Осаждение нитратом серебра

Ход анализа Хлорат ион восстанавливают до хлорид иона применени ем H_2SO_3 (солей Fe^{2+} или порошка цинка) К раствору пробы хлората добавляют 0,1 н раствор нитрата серебра $AgNO_3$ Если при этом вы пал белый осадок, то это значит, что в хлорате имеется примесь хлори да Осадок AgCl отфильтровывают и определяют содержание Cl^-, как описано выше

К фильтрату добавляют 1 мл разбавленной HNO_3 (1 1), затем 6 %-ный раствор сернистой кислоты H_2SO_3 и нагревают на водяной бане 30 мин Осадок AgCl через 2—3 ч отфильтровывают на стеклян ный фильтрующий тигель № 3, промывают водой с каплями HNO_3 до полного удаления побочных продуктов окисления (Ag_2SO_4) Осадок сушат при 120—130 °С и взвешивают AgCl Уравнение реакции

$$KClO_3 + AgNO_3 = AgClO_3 + KNO_3,$$

$$AgClO_3 + 3H_2SO_3 = AgCl + 3H_2SO_4$$

Фактор пересчета AgCl на ClO_3^- — 0 5822

Определение перхлората ClO_4^- в растворе

Выделение в виде перхлората калия $KClO_4$

Ход анализа Раствор пробы выпаривают до малого объема и добавляют к горячему раствору (80—90 °C) насыщенный на холоду раствор ацетата калия CH_3COOK в незначительном избытке Дают остыть и затем постоять 1 ч в холодном месте Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4 и промывают водой, содержащей CH_3COOH, затем 100 %-ным этанолом и сушат осадок при 110 °C Взвешивают перхлорат калия $KClO_4$ Уравнение реакции

$$NaClO_4 + CH_3COOK = KClO_4 + CH_3COONa$$

Фактор пересчета $KClO_4$ на ClO_4^- — 0,7178

Осаждение нитроном

Ход анализа К раствору 100 мг ClO_4^- в 60 мл воды добавляют 1 мл 2 н H_2SO_4 и нагревают до кипения К горячему раствору добавляют 10 %-ный раствор ацетата нитрона по 10 мл на 100 мг перхлората Осаждающий реагент готовят растворением 10 г нитрона в 5 мл ледяной уксусной кислоты и 85 мл воды После осаждения смеси дают стоять 2—3 ч в воде со льдом Фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 промывают сначала холодным насыщенным раствором нитрон-перхлората, а затем 6 раз по 2 мл ледяной воды Сушат при 105 °C в сушильном шкафу, не превышая температуру Во избежание взрыва на плитке не сушат Взвешивают нитрон-перхлорат $(C_{20}H_{16}N_4)HClO_4$ Фактор пересчета на ClO_4^- — 0,2409, на $HClO_4$ — 0,2434

Осаждение α-динафто-диметиламином

Ход анализа К нейтральному раствору пробы ClO_4^- добавляют 10 мл 2 н H_2SO_4 нагревают до кипения и добавляют 10 мл раствора реактива (10 г α-динафто-диметиламина растворяют в 50 мл нагретой ледяной уксусной кислоты и добавляют 50 мл воды) После охлаждения дают 3 ч постоять и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 Промывают холодной водой Сушат 1 ч при 110 °C Взвешивают $(C_{10}H_7CH_2)_2NH \cdot HClO_4$ Фактор пересчета на ClO_4^- — 0,2501

ХРОМ

Определение хрома Cr^{3+} или хромата CrO_4^{2-} в растворе

Осаждение аммиаком

Ход анализа Раствор пробы, содержащий 50—100 мг Cr^{3+}, нагревают до кипения и добавляют при непрерывном перемешивании по каплям концентрированный аммиак до полного осаждения $Cr(OH)_3$ с небольшим избытком (до слабого запаха) Оставляют на водяной бане до коагуляции осадка и образования над осадком бесцветного и прозрачного раствора Раствор декантируют осадок промывают декантацией горя

чей водой, фильтруя через фильтр красная лента, промывают на фильтре горячей водой. Осадок сушат в платиновом или фарфоровом тигле и прокаливают при 1000 °C. Взвешивают триоксид хрома Cr_2O_3. Фактор пересчета на хром — 0,6843. Уравнения реакций

$$CrCl_3 + 3NH_4OH = Cr(OH)_3 + 3NH_4Cl,$$

$$2Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O$$

Осадок гидроксида $Cr(OH)_3$ адсорбирует щелочные металлы. В их присутствии осадок переосаждают. Для этого осадок растворяют в горячей HCl (1:1) и снова проводят осаждение аммиаком. Этой методикой отделяют Cr^{3+} от двухвалентных металлов. Осаждение $Cr(OH)_3$ проводят также уротропином.

Осаждение Cr^{3+} из хроматов

Ход анализа. Хромат CrO_4 (или дихромат $Cr_2O_7^{2-}$) восстанавливают до Cr^{3+} этанолом. К раствору пробы объемом ~20 мл добавляют 5 мл разбавленной HCl (1:1) и этанола. Нагревают на водяной бане до тех пор, пока раствор станет чисто зеленым; этот процесс восстановления длится ~10 мин. Раствор разбавляют водой и проводят осаждение, как описано выше. Уравнение реакции

$$K_2Cr_2O_7 + 3C_2H_5OH + 8HCl = 2CrCl_3 + 3CH_3CHO + 2KCl + 7H_2O$$

Фактор пересчета Cr_2O_3 на хром — 0,6843, на CrO_4^{2-} — 1,5262, на $Cr_2O_7^{2-}$ — 1,4211.

Осаждение в виде хромата бария

Ход анализа. К нейтральному раствору хромата добавляют 1 мл 1 н. раствора уксусной кислоты и 0,5 г ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$. Нагревают до кипения и добавляют 0,2 н. раствор хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в незначительном избытке. Оставляют смесь на водяной бане 1 ч и дают постепенно остыть. Осадок $BaCrO_4$ отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель и промывают холодной водой. Осадок сушат при 100 °C и снова промывают этанолом, далее сушат при 130—150 °C. Взвешивают хромат бария $BaCrO_4$. Фактор пересчета на хром — 0,2053, на хромат CrO_4^{2-} — 0,4579, на триоксид хрома Cr_2O_3 — 0,2352. Уравнение реакции

$$K_2CrO_4 + BaCl_2 = BaCrO_4 + 2KCl$$

Осаждение проводят только из нейтрального или очень слабоуксуснокислого раствора. Мешают сульфат-ионы SO_4^{2-}.

Осаждение в виде хромата свинца

Проводят как осаждение свинца Pb^{2+} хроматом в обратном порядке. Взвешивают $PbCrO_4$. Фактор пересчета на хром — 0,1609, на хромат CrO_4^{2-} — 0,3589. Уравнение реакции

$$2Pb(CH_3COO)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2PbCrO_4 + 2CH_3COOK +$$
$$+ 2CH_3COOH$$

Осаждение в виде хромата серебра

Ход анализа. Нейтральный раствор пробы ~150 мг CrO_4^{2-} в 100 мл нагревают до кипения и добавляют 0,1 н. раствор нитрата серебра $AgNO_3$

в незначительном избытке Через 12 ч фильтруют на стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают насыщенным раствором хромата серебра Ag_2CrO_4 Осадок сушат при 130 °С в течение 2—3 ч Взвешивают хромат серебра Ag_2CrO_4 Уравнение реакции

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4 + 2KNO_3$$

Фактор пересчета на хром — 0 1568 на CrO_4^{2-} — 0 3497

Мешают хлорид и сульфат

Осаждение в виде хромата ртути

Ход анализа К нейтральному или слабоазотнокислотному раствору пробы добавляют 0 2 н раствор нитрата ртути (I) в незначительном избытке и нагревают до кипения Огненно красный осадок хромата ртути Hg_2CrO_4 отфильтровывают через фильтр белая лента и промывают 0,01 н раствором $Hg_2(NO_3)_2$ Осадок в фарфоровом тигле сушат, озоляют и прокаливают при 800—900 °С до триоксида хрома Cr_2O_3 Уравнения реакций

$$2Hg_2(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2Hg_2CrO_4 + 2KNO_3 + 2HNO_3,$$

$$2Hg_2CrO_4 = Cr_2O_3 + Hg_2O + 2O_2$$

Фактор пересчета Cr_2O_3 на хром — 0 6843, на хромат CrO_4^{2-} — 1,5262

ЦЕЗИЙ

Определение Cs^+ в растворе

Осаждение дипикриламином

Ход анализа Раствор, содержащий 10—120 мг Cs^+ в 20 мл, нагревают до 60—70 °С и добавляют к нему при перемешивании двойной избыток 3 %-ного раствора дипикриламината лития Охлаждают смесь до 1—0 °С и выдерживают при этой температуре 3—5 ч Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают охлажденным эфиром три раза порциями по 3 мл Сушат при 85—90 °С Охлаждают в эксикаторе с силикагелем Взвешивают дипикриламинат цезия $CsC_{12}H_4N_7O_{12}$ Фактор пересчета на цезий — 0 2327

Мешают K^+, Rb^+, Hg (I и II) NH_4^+

ЦЕРИЙ

Определение Ce^{4+} в растворе

Осаждение аммиаком

Ход анализа Раствор пробы церия Ce^{4+} нейтрализуют аммиаком (1 1) до pH 4 по метиловому оранжевому Раствор нагревают до кипения и добавляют сухой персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ в избытке Выпадает желтый осадок гидроксида церия $Ce(OH)_4$ Осадок отфильтровывают на фильтр красная лента и промывают слабоаммиачной водой В платиновом или фарфоровом тигле осадок с фильтром сушат, озоляют, засыпают слоем щавелевой кислоты и осторожно прокаливают при 900—1000 °С до постоянной массы Взвешивают диоксид церия CeO_2 Фактор пересчета на церий — 0 8141

Осаждение о оксихинолином

Ход анализа К раствору пробы, содержащему 10—50 мг Ce^{4+} в 100 мл, добавляют 1 г гидроксиламина солянокислого $NH_2OH \cdot HCl$ и нагревают смесь до полного обесцвечивания раствора Добавляют 10 мл 20 %-ного раствора тартрата натрия $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ и 20 мл 2 н раствора NH_4OH Добавляют к нагретой до 60 °С смеси 2 %-ный этанольный раствор *о* оксихинолина до желто оранжевого окрашивания отстоявшегося над осадком раствора Нагревают до кипения и оставляют на 30 мин при слабом нагревании После оседания осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают теплой водой с несколькими каплями аммиака до обесцвечивания промывных вод Осадок оксината церия $Ce(C_9H_6ON)_3$ сушат при 110 °С и взвешивают Фактор пересчета на церий — 0,2447

Осадок оксината церия можно отфильтровать через фильтр красная лента Промытый осадок сушат в платиновом или фарфоровом тигле, озоляют засыпают слоем щавелевой кислоты и прокаливают при 900—1000 °С до диоксида церия CeO_2 Фактор пересчета на церий — 0 8141

ЦИНК

Определение Zn^{2+} в растворе

Осаждение гидрофосфатом аммония

Ход анализа Кислый раствор пробы со 100 мг Zn^{2+} нейтрализуют аммиаком (1 1) по лакмусу Из посторонних ионов в растворе могут быть только щелочные металлы Добавляют к раствору 5 г хлорида аммония NH_4Cl, 5 мл 2 н раствора ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ для повышения буферности раствора, разбавляют до 150 мл и нагревают до кипения Раствор должен быть нейтральным по метиловому красному (переходная красно желтая окраска) Для осаждения цинка добавляют по каплям раствор 2—3 г гидрофосфата аммония $(NH_4)_2HPO_4$, растворенные в 20 мл воды и нейтрализованные аммиаком по фенолфталеину Оставляют на 2 ч на водяной бане, при этом осадок должен стать кристаллическим Если этого не произошло, добавляют еще немного хлорида аммония Дают остыть и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают 1 %-ным раствором гидрофосфата аммония, затем промывают водой и этанолом Осадок сушат при 105 °С и взвешивают фосфат цинк аммония $Zn(NH_4)PO_4$ Избыток аммиака ведет к образованию аммиачного комплекса и увеличению растворимости осадка Полное осаждение происходит при pH 6 6

Осадок $Zn(NH_4)PO_4$ можно отфильтровать через фильтр белая лента, промыть, как описано выше, затем в фарфоровом или платиновом тигле просушить, озолить и прокалить при 900 °С до пирофосфата цинка $Zn_2P_2O_7$ Осадок должен быть чисто белым, без серого оттенка Прокаливание ведут без влияния восстанавливающих газов Уравнения реакций

$$ZnSO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + NH_4OH = Zn(NH_4)PO_4 +$$

$$+ (NH_4)_2SO_4 + H_2O,$$

$$2Zn(NH_4)PO_4 = Zn_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$$

Фактор пересчета фосфата цинк аммония $Zn(NH_4)PO_4$ на цинк — 0 3665, пирофосфата цинка на цинк — 0 4291

Методика дает очень точные результаты при соблюдении условий осаждения

Осаждение пиридин роданидом

Ход анализа К 50 мл нейтрального раствора 100 мг цинка добавляют 0 5—1 0 г роданида аммония NH_4SCN и 1 мл пиридина при хорошем перемешивании и охлаждении в ледяной воде Холодный раствор фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 Промывают жидкостями в следующем порядке сначала 3 г NH_4SCN и 5 мл пиридина в 1 л воды затем 3—5 раз раствором 13 мл этанола, 85 5 мл воды, 1,5 мл пиридина и 0,1 г NH_4SCN, после этого 10 мл этанола с 1 мл пиридина и под конец 15 мл эфира с 2 каплями пиридина Осадок цинк пиридин роданида $(ZnPy_2)(SCN)_2$ сушат в вакуум эксикаторе 10—15 мин и взвешивают Уравнение реакции

$$ZnSO_4 + 2\,(NH_4)\,SCN + 2Py = (ZnPy_2)(SCN)_2 + (NH_4)_2\,SO_4$$

Фактор пересчета цинк пиридин роданида $Zn(C_5H_5N)_2(SCN)_2$ на цинк — 0 1925

Осаждение о оксихинолином

Ход анализа В зависимости от необходимости отделения Zn^{2+} от мешающих элементов осаждение проводят в различных условиях

1 В уксуснокислой среде К слабокислому или нейтральному раствору пробы добавляют 3—5 г ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и несколько капель ледяной уксусной кислоты до концентрации ее 2—3 % Для осаждения Zn^{2+} добавляют 2 % ный этанольный раствор *о* оксихинолина до появления желтого окрашивания раствора над осадком Фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают осадок горячей водой до исчезновения желтого окрашивания промывных вод Сушат при 130 °C до оксината цинка $Zn(C_9H_6ON)_2$

Осадок можно отфильтровать через фильтр красная лента, промыть, как описано выше, затем озолить и прокалить при 950—1000 °C до оксида цинка ZnO Фактор пересчета оксината цинка на цинк — 0 1848, оксида цинка на цинк — 0,8034

Не мешают щелочные металлы

2 В натриево щелочной тартратной среде На 100 мл раствора пробы добавляют 2—5 г винной кислоты и нейтрализуют 2 н раствором NaOH по фенолфталеину, затем добавляют еще 10—15 мл 2 н NaOH Осаждают цинк добавлением на холоду 3 % ного этанольного раствора *о* оксихинолина Нагревают до 60 °C до коагуляции осадка и дают остыть Фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3 и промывают 1 % ным раствором тартрата натрия Далее ведут определение как описано выше (см п 1)

Этой методикой отделяют Zn^{2+} от Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, As (III), Sb^{3+}, Sn^{2+} и Bi^{3+} Мешают Cu^{2+} и Cd^{2+}

Осаждение антраниловой кислотой

Ход анализа Нейтральный раствор 100 мг Zn^{2+} в 150 мл нагревают до кипения и добавляют 20 мл 3 % ного раствора антраниловой кислоты Дают 15 мин постоять и фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают разбавленным раствором осадителя (1 20) затем этанолом Сушат при 105—110 °C Взвешивают антранилат цинка $Zn(C_7H_6O_2N)_2$ Фактор пересчета на цинк — 0 1936

Если исходный раствор кислый то его выпаривают почти досуха, растворяют остаток в воде и нейтрализуют 5 % ным раствором карбоната натрия Na_2CO_3 по метиловому оранжевому Мешают Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, соли аммония и ацетат

Осаждение хинальдиновой кислотой

Ход анализа К раствору 100 мг цинка в 150 мл добавляют 5 мл разбавленной CH_3COOH (1 1) и нагревают до кипения Добавляют по каплям при перемешивании 3 3 %-ного раствора хинальдиновой кислоты до полного осаждения цинка Осадок хинальдата цинка $Zn(C_{10}H_6O_2N)_2 \cdot H_2O$ отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают горячей водой, сушат при 125 °С и взвешивают Фактор пересчета хинальдата цинка на цинк — 0 1528

ЦИРКОНИЙ

Определение Zr^{4+} в растворе

Осаждение аммиаком

Ход анализа Минеральнокислый раствор пробы циркония Zr^{4+} нагревают до кипения и нейтрализуют по каплям концентрированным аммиаком до pH 6—7 по феноловому красному (2—3 капли 0 1 %-ного раствора в этаноле 20 80) Выпадает осадок дигидроксид-оксид циркония $ZrO(OH)_2$ Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают горячей водой, в платиновом тигле сушат озоляют и прокаливают при 1200 °С Взвешивают диоксид циркония ZrO_2 Уравнение реакции

$$Zr(NO_3)_4 + 4NH_4OH = ZrO(OH)_2 + 4NH_4NO_3 + H_2O,$$

$$ZrO(OH)_2 = ZrO_2 + H_2O$$

Фактор пересчета диоксида циркония ZrO_2 на цирконий — 0 7403

Выделение осадка $ZrO(OH)_2$ гидролизом

Ход анализа Разбавленный сернокислый раствор Zr^{4+} кипятят до полного выделения осадка $ZrO(OH)_2$ Осадок отфильтровывают и ведут определение как описано выше

Осаждение о оксихинолином

Ход анализа Азотнокислый раствор ~15 мг Zr^{4+} выпаривают на водяной бане до малого объема Добавляют 5—10 мл концентрированной HNO_3 и снова выпаривают досуха Остаток растворяют в 150 мл воды, нагревают до 60 °С и добавляют 5—10 мл 3 %-ного этанольного раствора *о*-оксихинолина и 70 мл 2 н раствора ацетата аммония CH_3COONH_4 Нагревают смесь до кипения и выдерживают при нагревании до коагуляции светло-желтого осадка Фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают сначала горячей водой с ацетатом аммония затем чистой холодной водой Осадок сушат при 130—140 °С и взвешивают оксинат циркония $Zr(C_9H_6ON)_4$ Фактор пересчета на цирконий — 0 1367

Осадок можно отфильтровать через фильтр белая лента, промыть, в фарфоровом или платиновом тигле сушить, озолить и прокалить при 1200 °С до диоксида циркония ZrO_2 Фактор пересчета на цирконий — 0 7403

Осадок оксината циркония можно растворить в 2 н HCl и определить Zr^{4+} броматометрически 1 мл 0 1 н раствора бромата калия $KBrO_3$ соответствует 0,5701 мг циркония

Осаждение купфероном

Ход анализа К 400 мл раствора пробы, содержащего 10 % H_2SO_4, на холоду добавляют 6 % ный раствор купферона для осаждения циркония Купферон добавляют до появления в месте падения капли быстро исчезающего осадка избытка осадителя Через 5 мин отстаивания осадок $Zr(C_6H_5O_2N_2)_4$ отфильтровывают на фильтр красная лента, промывают 5 6 раз 2 н раствором HCl или 10% ной H_2SO_4 с 0,2 % купферона В платиновом тигле осадок с фильтром сушат, озоляют и прокаливают при 1200 °С до диоксида циркония ZrO_2 Фактор пересчета на цирконий — 0,7403

Этой методикой отделяют цирконий от Al^{3+}, BO_3^{3-} и PO_4^{3-} Не мешают ЭДТА, винная кислота, щавелевая и лимонная кислоты Мешают Ti^{4+}, V (IV и V), Mo (VI), W (VI), U (IV), Ta (V), Nb (V), Sn (IV), Bi^{3+} Pd^{2+} и Sb^{3+}

Глава 5 МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЙ

АЛЮМИНИЙ

Отделение Al^{3+} от Fe^{3+}

Ход анализа 1 К раствору пробы добавляют 5—6 г тартрата натрия $Na_2C_4H_4O_6$ $2H_2O$ и концентрированный аммиак до явного запаха, нагревают до кипения и добавляют достаточное количество цианида калия KCN для комплексования железа и удержания его в растворе Комплекс $[Fe(CN)_6]^{3-}$ восстанавливают до $[Fe(CN)_6]^{4-}$ добавлением 10—15 мл 10 % ного раствора гидроксиламина солянокислого NH_2OH HCl В этом растворе проводят осаждение Al^{3+} *о* оксихинолином в ацетатной среде

Фильтрат после отделения оксината алюминия выпаривают с H_2SO_4 до выделения обильных паров H_2SO_4 для разрушения органических реактивов и комплекса железа Остаток после охлаждения растворяют в воде и проводят осаждение Fe^{3+} аммиаком

2 В аликвотной части раствора пробы, содержащей Al^{3+} и Fe^{3+}, осаждают гидроксиды обеих металлов действием аммиака Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают, сушат и прокаливают до получения суммы оксидов (Al_2O_3 и Fe_2O_3)

В другой аликвотной части раствора восстанавливают Fe^{3+} до Fe^{2+} с применением $SnCl_2$, Zn или SO_2 и титруют Fe^{2+} дихроматом или перманганатом

3 К раствору пробы смеси Al^{3+} и Fe^{3+} добавляют 1,5 г малоновокислого натрия и ледяной уксусной кислоты до ее концентрации 10 % Осаждают Fe^{3+} *о* оксихинолином в ацетатной среде и определяют железо

В фильтрате осаждают Al^{3+} *о* оксихинолином в слабоаммиачной среде и определяют алюминий

Отделение Al^{3+} от Be^{2+}

Ход анализа Слабокислый раствор пробы ~200 мл нагревают до 70 °С и проводят осаждение Al^{3+} добавлением при перемешивании избытка смеси 20 %-ного раствора ацетата аммония и 2 %-ного этанольного раствора *о*-оксихинолина (1 1) Раствор с осадком выдерживают при 70 °С до коагуляции осадка оксината алюминия Затем фильтруют и определяют Al^{3+}

В фильтрате осаждают Be^{2+} аммиаком Осадок $Be(OH)_2$ отфильтровывают и промывают водой, содержащей ацетат аммония Осадок прокаливают до BeO Если осадок не совсем чисто белый, то его смачивают каплями концентрированной HNO_3, выпаривают и снова прокаливают Фактор пересчета BeO на бериллий — 0 3605

Отделение Al^{3+} от Ti^{4+}

Ход анализа К сернокислому раствору пробы добавляют 2—3 г ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и 10 мл 2 н раствора CH_3COOH Нагревают смесь до кипения и выдерживают при кипении до полного выделения осадка $TiO(OH)_2$ Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента и промывают 0,1 н раствором CH_3COOH Осадок сушат, озоляют фильтр засыпают 2 г щавелевой кислоты и осторожно выпаривают с каплями H_2SO_4 После охлаждения растворяют в 200 мл воды и повторяют осаждение, как описано вначале Осадок прокаливают при 1000 °С до TiO_2

В фильтрате осаждают Al^{3+} аммиаком Прокаливают до Al_2O_3

Отделение Al^{3+} от Zn^{2+}

Ход анализа Осаждают цинк электролизом в щелочной среде затем Al^{3+} осаждают аммиаком К раствору пробы добавляют 3—5 г сухого гидроксида натрия NaOH, размешивают до растворения и проводят электролиз при 20 °С при 1,0—0,5 А и 3 0—4,4 В до полного выделения цинка на платиновый электрод, покрытый медью На осаждение 500 мг цинка требуется ~3 ч

Раствор после электролиза нейтрализуют HCl (1 1) до кислой реакции и проводят осаждение Al^{3+} аммиаком

Отделение Al^{3+} от Mg^{2+}

Ход анализа Для отделения малых количеств, например 50 мг Al^{3+} от 200 мг Mg^{2+}, к кислому раствору добавляют 2 н раствор NaOH до начала образования мути гидроксидов, которую растворяют добавлением по каплям CH_3COOH (1 1) В этом растворе осаждают Al^{3+} *о*-оксихинолином на холоду

Фильтрат делают аммиачным и определяют Mg^{2+} осаждением *о*-оксихинолином

Если в растворе имеется много Al^{3+} и мало Mg^{2+}, к нему добавляют 3—5 г ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и нейтрализуют 2 н раствором NaOH по фенолфталеину Добавляют еще 15 мл 2 н NaOH и осаждают Mg^{2+} оксихинолином

Фильтрат нейтрализуют винной кислотой, добавляют аммиак и осаждают Al^{3+} *о*-оксихинолином

БЕРИЛЛИЙ

Отделение Be^{2+} от Fe^{3+}

Ход анализа. К нейтральному или слабокислому раствору смеси добавляют 2 г винной кислоты и разбавляют раствор до 200—300 мл. Нагревают до 70 °С и осаждают Fe^{3+} *о*-оксихинолином. Для этого добавляют смесь 20%-ного раствора ацетата аммония и 2%-ного этанольного раствора оксихинолина (1 : 1) до полного осаждения Fe^{3+}. Нагревают смесь при 70 °С до коагуляции осадка. Фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают горячей водой, затем холодной водой до обесцвечивания фильтрата. Сушат осадок оксината железа $Fe(C_9H_6ON)_3$ при 130 °С и взвешивают. Фактор пересчета на железо — 0,1144.

В фильтрате осаждают Be^{2+} аммиаком. Раствор нагревают до кипения и добавляют аммиак (1 : 1) до запаха. Осадок $Be(OH)_2$ после коагуляции отфильтровывают через фильтр красная лента, хорошо промывают горячей водой. Осадок в платиновом тигле сушат, озоляют и прокаливают 30 мин на газовой горелке при красном калении до оксида бериллия BeO. Фактор пересчета на бериллий — 0,3605. Осадок BeO гигроскопичен.

Отделение Be^{2+} от Al^{3+}

Ход анализа — см. отделение Al^{3+} от Be^{2+}.

БРОМ

Отделение Br^- от Cl^-

Ход анализа. К аликвотной части азотнокислого раствора смеси на холоду добавляют 0,1 н. раствор нитрата серебра $AgNO_3$ для осаждения AgBr и AgCl. Недолго кипятят и после охлаждения фильтруют. Промытый осадок сушат при 150 °С и взвешивают сумму галогенидов (AgCl+AgBr) — *p*, г.

В другой аликвотной части раствора пробы проводят такое же осаждение. Промытый осадок переводят с водой в фарфоровую чашку, вводят 1 г электролитического кадмия, добавляют 2 н. раствор H_2SO_4 до слабокислой реакции и нагревают на водяной бане. Через 30 мин галогениды серебра будут полностью восстановлены до металлического серебра. Его отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 3, промывают горячей водой, затем на фильтре растворяют в каплях концентрированной HNO_3, разбавляют водой и осаждают Ag^+ 0,1 н. раствором NaCl. Осадок AgCl отфильтровывают, промывают, сушат и взвешивают (*q*, г).

Результат вычисляют по формулам

$$AgCl + AgBr = X + Y = p,$$

$$X + 0{,}7633Y = q,$$

$$0{,}2368Y = p - q,$$

$$AgCl = X = p - Y,$$

$$AgBr = Y = 4{,}224\,(p - q)$$

Затем вычисляют процентное содержание бромида и хлорида

Отделение Br^- от Cl^- или I^-

Ход анализа Осаждают в аликвотной части раствора сумму галогенидов 0 1 н раствором $AgNO_3$, как описано для Cl^-, определяют сумму галогенидов p

Смесь галогенидов выпаривают с 3—4 кратным количеством бромида аммония NH_4Br (для определения брома Br^-) и прокаливают при 500 °С в муфельной печи до постоянной массы для перевода галогенидов в бромид q (г)

Для определения иодида смесь галогенидов серебра выпаривают с 3—4 кратным количеством иодида аммония NH_4I и тоже прокаливают при 500 °С до постоянной массы q (г)

Вычисления ведут по следующим формулам

Cl^-/Br^- после переведения в AgBr

$$AgCl = 3{,}224\,(q - p) = X_1$$

$$AgBr = p - X_1,$$

Cl^-/I^- после перевода в AgI

$$AgCl = 1\ 567\,(q - p) = X_2,$$

$$AgI = p - X_2,$$

Br^-/I^- после переведения в AgI

$$AgBr = 3{,}996\,(q - p) = X_3,$$

$$AgI = p - X_3$$

ВАНАДИЙ

Отделение VO_3^- от MoO_4^{2-} и AsO_3^{3-}

Ход анализа Осаждение из 0 2 н сернокислого раствора смеси молибдата и арсенита проводят сероводородом Для этого насыщают раствор H_2S в колбе с клапаном Бунзена, затем нагревают Осадок сульфидов отфильтровывают и промывают водой, содержащей H_2S В фильтрате повторяют осаждение для полноты выделения молибдена и мышьяка Промытый осадок сульфидов растворяют в HCl (1 1) и проводят разделение молибдена и мышьяка

Фильтрат кипятят до удаления H_2S, добавляют к нему персульфат аммония или калия, снова кипятят и осаждают VO_3^- *о* оксихинолином

Отделение VO_3^- от PO_4^{3-}

Ход анализа В растворе смеси осаждают VO_3^- *о* оксихинолином и определяют ванадий

После разрушения оксихинолина в фильтрате осаждают фосфат PO_4^{3-} магнезиальной смесью

Отделение ванадия от хрома и марганца

Ход анализа Возможно определение в растворе стали, если раствор свободен от HCl Добавляют к раствору пробы 20 мл 5 н раствора H_2SO_4, 3—5 мл 0,1 н раствора $AgNO_3$, 2 г твердого персульфата аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ и разбавляют раствор до ~120 мл Кипятят смесь 5 мин Добавляют 10 мл HCl (1 1) и кипятят до прекращения выделения хлора Раствор над осадком должен быть прозрачным После остывания добавляют 2—3 капли 1 %-ного этанольного раствора дифениламина, 5 мл концентрированной H_3PO_4 и титруют 0,02 н раствором $FeSO_4$ или соли Мора до перехода фиолетовой окраски в зеленую через серую Титруют сумму $Cr_2O_7^{2-}$ и VO_3^- (первое титрование — *a*, мл)

К оттитрованному раствору добавляют 20 мл 0,3 н раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$, 25 мл 0,3 н раствора арсенита натрия Na_3AsO_3 и через 1 мин 1 каплю 0 0025 М раствора иодата калия KIO_3, еще через 1 мин титруют 0 02 н раствором $FeSO_4$ ванадат VO_3^- (второе титрование — *b*, мл)

К пробе добавляют 8 г сухого фторида натрия NaF и растворяют его взбалтыванием Проводят окисление добавлением 20 мл 0 3 н раствора $K_2Cr_2O_7$, затем порциями добавляют 20 мл 0,03 н раствора Na_3AsO_3 и перемешивают Через 2—3 мин титруют 0,02 н раствором $FeSO_4$ сумму VO_3^- и MnO_4^- (третье титрование — *c*, мл) Вычисляют процентное содержание по формулам

$$V = b \cdot 0,1020/m,$$

$$Cr = (a - b) \cdot 0,03467/m,$$

$$Mn = (c - b) \cdot 0,1099/m,$$

где *m* — навеска, г

ВИСМУТ

Отделение Bi^{3+} от Pb^{2+}

Ход анализа Раствор пробы в 200 мл должен содержать 5 мл 2 н HNO_3 и не более 100 мг Bi^{3+} Отношение Bi к Pb (а также и Pb к Bi), не должно превышать 1 10 Для осаждения Bi^{3+} применяют NH_4Cl (0,26 г NH_4Cl растворяют в 100 мл воды) На 100 мг Bi^{3+} приливают 10 мл этого раствора, добавляя его по каплям к слабокипящему раствору пробы стакан закрывают часовым стеклом и кипятят еще несколько минут На следующий день отфильтровывают осадок хлорокида висмута BiOCl через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают холодной водой, сушат при 100 °С и взвешивают Фактор пересчета BiOCl на висмут — 0,8024 Уравнение реакции

$$Bi(NO_3)_3 + NH_4Cl + H_2O = BiOCl + NH_4NO_3 + 2HNO_3$$

Фильтрат выпаривают досуха и остаток растворяют в воде. Добавляют 2—3 г ацетата натрия $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и 5 мл CH_3COOH (1 1) Осаждают в нагретом до кипения растворе Pb^{2+} добавлением 0,1 н раствора хромата калия K_2CrO_4 После охлаждения фильтруют через

стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают холодной водой и сушат при 100 °C осадок хромата свинца $PbCrO_4$ Фактор пересчета на свинец — 0,6411 Уравнение реакции

$$Pb(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 + 2KNO_3$$

ВОЛЬФРАМ

Отделение WO_4^{2-} от AsO_4^{3-}

Ход анализа Смесь соединений вольфрама и мышьяка сплавляют в серебряном тигле или чашке с 5—6 г NaOH, чтобы перевести их в Na_2WO_4 и Na_3AsO_4 Плав растворяют в воде и добавлением NH_4NO_3 устанавливают pH 8,5 Осаждают AsO_4^{3-} магнезиальной смесью

Прокаливают и взвешивают пироарсенат магния $Mg_2As_2O_7$ Фактор пересчета на мышьяк — 0,4826, на арсенат — 0,8949

В фильтрате выделяют WO_3 с азотной кислотой Взвешивают WO_3 Фактор пересчета на вольфрам — 0,7930, на вольфрамат WO_4^{2-} — 1,0689

Отделение WO_4^{2-} от Sn (IV)

Ход анализа К раствору пробы, содержащей 100 мг металлов, добавляют 5 г ацетата аммония разбавляют до ~200 мл и нейтрализуют аммиаком (1 1) по метиловому оранжевому Нагревают раствор до 80 °C и добавляют избыток ацетатного раствора *о*-оксихинолина для осаждения WO_4^{2-} Применяют раствор 20 г *о*-оксихинолина в 50 мл ледяной уксусной кислоты Выдерживают 1—2 ч на водяной бане, фильтруют через фильтр красная лента и промывают Промывная жидкость содержит по 5 г/л ацетата аммония, оксалата аммония и 10 мл раствора осадителя, эту смесь точно нейтрализуют аммиаком по лакмусу Далее осадок промывают холодной водой, сушат, озоляют и прокаливают при 800 °C до триоксида вольфрама WO_3 Можно осадок отфильтровать через стеклянный фильтрующий тигель № 3, после промывания осадок сушат при 120 °C до оксината вольфрамата $(C_9H_6ON)_2WO_2$ Фактор пересчета оксината на вольфрам — 0,3647, на вольфрамат WO_4^{2-} — 0,4916 Фактор пересчета триоксида вольфрама на вольфрам — 0,7930

В фильтрате осаждают олово в виде метаоловянной кислоты

ЖЕЛЕЗО

Отделение Fe^{3+} от Ti^{4+}

Ход анализа К раствору пробы хлоридов Fe^{3+} и Ti^{4+} добавляют 3 мл концентрированной HCl, упаривают до 10 мл и растворяют в нем 2 г винной кислоты Разбавляют до 100 мл и насыщают раствор сероводородом Нейтрализуют концентрированным аммиаком по фенолфталеину и снова насыщают H_2S Выпадает железо в виде FeS Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают водой с H_2S Сульфид растворяют в 2 н HCl, отгоняют H_2S кипячением окисляют Fe^{2+} добавлением 10 %-ной H_2O_2 затем осаждают Fe^{3+} аммиаком Взвешивают Fe_2O_3 Фактор пересчета на железо — 0,6994

Фильтрат после отделения сульфида железа выпаривают, затем добавляют концентрированные H_2SO_4 и H_2O_2 и выпаривают до паров H_2SO_4 для разрушения винной кислоты. После охлаждения разбавляют остаток до 200 мл водой, добавляют 4—6 г ацетата натрия и кипятят 1 мин. Выпадает осадок метатитановой кислоты H_2TiO_3. Осадок отфильтровывают через фильтр красная лента и промывают горячей водой. Сушат, озоляют и прокаливают при 1000 °С до диоксида титана TiO_2. Фактор пересчета на титан — 0,5995.

Отделение Fe^{3+} от Ti^{4+} и Al^{3+}

Ход анализа. К 200 мл раствора смеси добавляют 1 г винной кислоты и 1—2 мл H_2SO_4 (1 : 1), слабо нагревают и пропускают сероводород до насыщения. Нейтрализуют раствор аммиаком по фенолфталеину и снова насыщают H_2S под клапаном Бунзена. Осадок сульфида железа отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают водой с $(NH_4)_2S$ и растворяют в 2 н. HCl. Раствор кипятят до удаления H_2S, окисляют Fe^{2+} кипячением с персульфатом аммония и осаждают Fe^{3+} аммиаком. Осадок $Fe(OH)_3$ отфильтровывают, промывают, затем прокаливают при 800—900 °С до Fe_2O_3. Вычисляют железо. Фильтрат после охлаждения нейтрализуют по каплям H_2SO_4 (1 : 1) по метиловому оранжевому. После достижения красного окрашивания добавляют еще 30 мл H_2SO_4 (1 : 1). Осаждают Ti^{4+} добавлением 6 %-ного раствора купферона. После короткого стояния осадок купфероната титана отфильтровывают через фильтр красная лента, промывают водой с HCl. Осадок сушат, озоляют и прокаливают при 900—1000 °С до диоксида титана TiO_2.

К фильтрату добавляют аммиак (1 : 1) до запаха и нагревают до 70 °С. Осаждают Al^{3+} 3 %-ным ацетатным раствором *о*-оксихинолина. Взвешивают оксинат алюминия $Al(C_9H_6ON)_3$. Фактор пересчета на алюминий — 0,05872.

Отделение Fe^{3+} от Mn^{2+}, Al^{3+} и PO_4^{3-}.

Ход анализа. К 200 мл раствора пробы добавляют 10—12 мл 10 %-ного раствора NaOH, 1 мл 30 %-ной H_2O_2 и кипятят смесь 30 мин. Выпадает бурый осадок $Fe(OH)_3$ и $MnO(OH)_2$, его промывают декантацией щелочной водой, отфильтровывают и еще промывают несколько раз.

Фильтрат выпаривают до 200 мл и нейтрализуют HCl (1 : 1) до слабощелочной реакции. Добавляют 0,2 н. раствор $Ba(NO_3)_2$ и нагревают до полного осаждения $Ba_3(PO_4)_2$. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, сушат, озоляют и прокаливают при 800 °С до $Ba_3(PO_4)_2$. Фактор пересчета на PO_4^{3-} — 0,3155.

Фильтрат после отделения фосфата PO_4^{3-} нейтрализуют HCl (1 : 1) и осаждают Al^{3+} аммиаком в виде $Al(OH)_3$. Определяют Al^{3+}.

Осадок $Fe(OH)_3$ и $MnO(OH)_2$ с фильтра переводят в стакан, в котором находится точно отмеренное количество миллилитров 0,1 н. раствора щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Добавляют к смеси 15 мл H_2SO_4 (1 : 4) и нагревают. Разбавляют раствор до 150 мл и титруют избыток $H_2C_2O_4$ 0,1 н. раствором $KMnO_4$. 1 мл 0,1 н. раствора $H_2C_2O_4$ соответствует 2,7470 мг марганца.

Раствор после титрования содержит Mn^{2+} и Fe^{3+}. К нему добавляют 15—20 мл H_2SO_4 (1 : 4) и пропускают раствор через редуктор,

заправленный электролитическим кадмием Пои этом Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} Редуктор промывают 100 мл H_2SO_4 (1 20) и титруют Fe^{2+} 0,1 н раствором $KMnO_4$ 1 мл 0,1 н раствора $KMnO_4$ соответствует 5 585 мг железа

ЗОЛОТО

Отделение Au^{3+} от Pt^{4+}

Ход анализа 1 Золото Au^{3+} выделяют в виде металла восстановлением щавелевой кислотой и гидроксиламином (см раздел «Золото»)

В фильтрате выделяют платину Для этого выпаривают раствор с H_2SO_4 до паров, разбавляют водой и насыщают сероводородом Осадок PtS_2 отфильтровывают, промывают 0 1 н раствором H_2SO_4 прокаливают при 600 °С до платины, которую и взвешивают

2 Разделяют Au^{3+} и Pt^{4+} электролизом. К раствору смеси добавляют 2 мл концентрированной HCl и 2 г CH_3COONH_4 на 100 мл и осаждают золото на платиновом электроде при 50—60 °С, 0 09—0,001 А и 0 7 В при размешивании

Оставшийся раствор выпаривают досуха и остаток растворяют в 100 мл воды с 2 мл H_2SO_4 (1 5) Осаждают платину при 0 3—0 09 А и 1,5 В

ИОД

Отделение I_2 от I^-

Ход анализа 1 К нейтральному раствору добавляют 50 мл 2 н H_2SO_4 и 6—8 мл 0,5 н раствора KCN Добавляют 2 мл 0 5 %-ного раствора крахмала и титруют 0,1 н раствором KIO_3 (расход — *a*, мл) до обесцвечивания

Образовавшийся ICN титруют 0,1 н раствором $Na_2S_2O_3$ Расход составляет *b* (мл)

Расчет ведут по формулам

$I^- = [(5/2)\,a - b]\ 6{,}346$ мг,

$I_2 = [b - (3/2)\,a]\ 12{,}691$ мг

Отделение I^- от Cl^-

Ход анализа К 100 мл нейтральной пробы смеси добавляют 1 каплю 1 н HNO_3 и 3 капли 0,2 %-ного водного раствора конго красного Раствор должен иметь pH 5 0—5 5 Титруют 0,1 н раствором $AgNO_3$ до перехода окраски суспензии от зеленовато-голубого к розовой Этот переход резкий и обратимый Раствор индикатора должен быть свободным от хлоридов Таким образом титруют иодид I^-

Во второй аликвотной части (10,0 мл) пробы титруют сумму I^- и Cl^- 0 1 н раствором $AgNO_3$ по Фольгарду

Отделение I^- от Br^-

Ход анализа К раствору смеси добавляют 1—2 г NaCl, 50 мл 5 н H_2SO_4, 10 мл 0 5 н раствора KCN и 2—3 мл 0 5 %-ного раствора крах

мала Титруют 0,1 н раствором KIO_3 до обесцвечивания 1 мл 0 1 н раствора KIO_3 соответствует 12,691 мг иодида

К оттитрованному раствору добавляют 50,0 мл 0,1 н раствора KIO_3, если содержится в пробе не более 100 мг Br^- Нагревают смесь до 45 °C, выдерживают при этой температуре 60 мин и титруют затем обратным методом ICN 0 1 н раствором Na_3AsO_3 1 мл 0,1 н раствора KIO_3 соответствует 3 996 мг бромида Уравнение реакции

$$2Br^- + IO_3^- + 3HCN + 3H^+ = 2BrCN + ICN + 3H_2O$$

КАДМИЙ

Отделение Cd^{2+} от Bi^{3+} электролитическим способом

Ход анализа В раствор добавляют HNO_3 до концентрации ее 1—2 % (объемн) Осаждение висмута ведут при 80 °C, 0 5—0,1 А и 2 В При этом 200 мг висмута выделяется за 2—3 ч, при перемешивании вращающимся электродом достаточно 20—30 мин Концентрация HNO_3 не должна превышать 2 % во избежание образования пероксида Промывают электроды очень осторожно, так как осадок не очень плотный Перед выключением напряжения кислоту непременно нейтрализуют аммиаком или переносят электроды под напряжением в стакан с дистиллированной водой и продолжают электролиз 10—30 мин

Для выделения кадмия раствор выпаривают досуха Остаток растворяют в 0 5 н H_2SO_4 и добавляют 5 г $KHSO_4$ Проводят осаждение кадмия при 20 °C, 0,2—0,1 А и 2,4—2,8 В За 3—4 ч выделяется ~300 мг Cd. При перемешивании применяют 1,5—0,7 А и 2,7 В, осаждение 300 мг длится 30 мин Плотность тока должна быть достаточно высокой, чтобы кадмий не переходил в раствор Разбавление раствора не производят Мешают Cl^- и NO_3^-.

Отделение Cd^{2+} от Zn^{2+} электролитическим способом

Ход анализа Для выделения кадмия к раствору добавляют 5 мл ледяной уксусной кислоты и 5 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ Осаждение ведут при 70 °C 1 2—0 3 А и 2,3 В при перемешивании

Для осаждения цинка к раствору пробы добавляют 8 г $K_2C_2O_4$, 2 г $(NH_4)_2C_2O_4$ и 0 3 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ Выделение ведут при 70 °C и 0,1—0 03 А 3 3—4 0 В

КАЛИЙ

Отделение K^+ от Na^+

Ход анализа Определяют сумму K^+ и Na^+ в виде хлоридов Раствор может содержать только Na^+, K^+ и NH_4^+ в нем не должно содержаться сульфатов, силикатов, фосфатов или боратов В платиновой чашке выпаривают раствор после добавки HCl и слабо прокаливают до постоянной массы Остаток содержит сумму NaCl и KCl

Полученный остаток растворяют в 20 мл воды, добавляют 20 мл $HClO_4$, свободной от сульфата и выпаривают раствор досуха Снова добавляют 5 мл воды 5 мл $HClO_4$ и выпаривают досуха Остаток обрабатывают 25 мл 97 %-ного этанола с 0,2 % $HClO_4$ для удаления $NaClO_4$ В чашку добавляют малыми порциями этанол, растирают смесь и декантируют на стеклянный фильтрующий тигель № 4 Осадок переводят на фильтр чистым этанолом и немного промывают Осадок

$KClO_4$ сушат при 130 °С и взвешивают Фактор пересчета $KClO_4$ на калий — 0,2822; на KCl — 0,5381 Фактор пересчета NaCl на натрий — 0,3934

КАЛЬЦИЙ

Отделение Ca^{2+} от Mg^{2+}

Ход анализа Солянокислый раствор пробы кипятят для удаления CO_2, добавляют к нему избыток NH_4Cl и достаточное количество $(NH_4)_2C_2O_4$ Нейтрализуют раствор аммиаком по метиловому красному и добавляют избыток $(NH_4)_2C_2O_4$ Через 4 ч (не более) осадок отфильтровывают и промывают Если в пробе имеется большое количество Mg^{2+}, то осадок растворяют в HCl и снова проводят осаждение Ca^{2+} Взвешивают оксалат кальция $Ca(C_2O_4) \cdot H_2O$ Фактор пересчета на кальций — 0,2743

Фильтрат упаривают до ~100 мл и осаждают Mg^{2+} гидрофосфатом аммония Прокаливают до $Mg_2P_2O_7$ Фактор пересчета на магний — 0,2185

Отделение Ca^{2+} от PO_4^{3-}

Ход анализа Растворяют пробу в ледяной уксусной кислоте (или концентрированной HCl), добавляя ее по каплям Разбавляют и добавляют к раствору 4—5 г ацетата аммония Добавляют избыток 5 %-ного раствора $FeCl_3$ и нагревают раствор до кипения, при этом выпадает $FePO_4$ и основные соли ацетата железа (III) Осадок отфильтровывают и промывают горячей водой, затем водой смывают его в стакан Добавляют к нему избыток раствора $(NH_4)_2S$, при этом появляется осадок FeS и раствор фосфата аммония Нагревают смесь на водяной бане 30 мин, осадок отфильтровывают и промывают теплой водой Фильтрат выпаривают до ~10 мл и еще раз фильтруют В фильтрате осаждают PO_4^{3-} магнезиальной смесью и определяют его в виде $Mg_2P_2O_7$

Фильтрат выпаривают до малого объема и осаждают в нем Ca^{2+} оксалатом, как обычно

Фосфат можно определить из исходного раствора

КОБАЛЬТ

Отделение Co^{2+} от Fe^{3+}

Ход анализа 1 При малом содержании Fe^{3+} Добавляют к раствору пробы 5—8 мл концентрированной HCl, доводят объем до 50 мл и осаждают Fe^{3+} при 20 °С купфероном Взвешивают Fe_2O_3

Фильтрат выпаривают на водяной бане досуха, разрушают органические вещества выпариванием с HNO_3 несколько раз Остаток растворяют в малом объеме воды и осаждают Co^{2+} α-нитрозо-β-нафтолом Взвешивают $Co(C_{10}H_6O_3N)_3$ Фактор пересчета на кобальт — 0,09454

2 При большом содержании Fe^{3+} Слабо солянокислый раствор разбавляют до 200 мл, нагревают до кипения и добавляют суспензию ZnO малыми порциями до появления рыхлого осадка $Fe(OH)_3$ Оксид цинка перед применением прокаливают и взбалтывают с водой, сво

бодной от CO_2 Нагревают до кипения дают отстояться декантируют прозрачный раствор через фильтр красная лента и промывают осадок несколько раз декантацией горячей водой, затем переводят на фильтр После промывания осадок $Fe(OH)_3$ и ZnO растворяют в малом объеме HCl, добавляют 0 5 г NH_4Cl и выпаривают на водяной бане досуха Растворяют остаток в 20 мл воды и добавляют на 100 мг Fe^{3+} 1,5 г $CH_3COONa\ 3H_2O$, 2—3 капли 2 н CH_3COOH и разбавляют до 300—500 мл Нагревают до кипения раствор фильтруют, осадок промывают декантацией горячей водой и переводят на фильтр После промывания на фильтре его растворяют в теплой HCl и затем осаждают $Fe(OH)_3$ действием аммиака

К фильтрату после отделения Fe^{3+} и Zn^{2+} добавляют 1 мл концентрированной HCl и упаривают до ~5—10 мл добавляют 10 капель 30 %-ной H_2O_2 и далее ведут определение Co^{2+} осаждением α нитрозо β нафтолом

Отделение Co^{2+} от Ni^{2+}

Ход анализа. 1 К холодному раствору смеси добавляют 10 капель 30 %-ной H_2O_2 и 20 %-ный раствор $NaOH$ до полного осаждения $Co(OH)_3$ и $Ni(OH)_2$ Осадок отфильтровывают и растворяют в 25 мл ледяной уксусной кислоты Раствор разбавляют до 200 мл и осаждают Co^{3+} α нитрозо β нафтолом

Фильтрат кипятят до разрушения H_2O_2 и осаждают Ni^{2+} диметилглиоксимом

2 Переводят 20—30 мл раствора смеси в делительную воронку, добавляют 12 г NH_4SCN и взбалтывают до растворения Образуются комплексы $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$ и $(NH_4)_2[Ni(SCN)_4]$ Добавляют 75 мл смеси амилового спирта и эфира (1 25) и перемешивают После отстаивания слои жидкостей разделяют и еще 2 раза повторяют экстракцию Объединенные органические экстракты в другой делительной воронке встряхивают с 20 мл 10 %-ной H_2SO_4 для реэкстракции Co^{2+} В полученном растворе $CoSO_4$ осаждают Co^{2+} и определяют его

В водном слое при первой экстракции находится Ni^{2+}, раствор выпаривают на водяной бане досуха и для разрушения комплекса остаток слабо прокаливают 10 мин Добавляют 10 мл концентрированной HNO_3 и снова нагревают на водяной бане Полученный раствор $Ni(NO_3)_2$ фильтруют (если требуется) и определяют в нем Ni^{2+}

МАГНИЙ

Отделение Mg^{2+} от PO_4^{3-}

Ход анализа В 50 мл раствора может содержаться до 25 мг Mg^{2+} и пятикратное количество PO_4^{3-} Добавляют 1—3 г NH_4Cl, по каплям NH_4OH до щелочной реакции и 3 %-ный этанольный раствор *о* оксихинолина в избытке Нагревают смесь до кипения и выдерживают 5—10 мин при этой температуре При этом фосфат магния переходит в оксинат магния После охлаждения до 80 °C определение продолжают Взвешивают $Mg(C_9H_6ON)_2\ 2H_2O$ Фактор пересчета на магний — 0 06975

В фильтрате разрушают оксихинолин кипячением с H_2O_2 и осаждают в нем PO_4^{3-} магнезиальной смесью Взвешивают $Mg_2P_2O_7$ Фактор пересчета на PO_4^{3-} — 0 8534

Отделение Mg^{2+} от Ca^{2+}

Ход анализа — см отделение Ca^{2+} от Mg^{2+}

Отделение Mg^{2+} от Ca^{2+}, Sr^{2+} и Ba^{2+}

Ход анализа К раствору пробы добавляют 5—10 г ацетата аммония и немного аммиака Нагревают смесь до кипения и осаждают Mg^{2+} оксихинолином Затем добавляют аммиак до щелочной реакции по фенолфталеину и осадок оксината магния отфильтровывают и промывают горячей водой с CH_3COONH_4 и NH_4OH Если посторонних ионов очень много, то осадок растворяют в теплой HCl и снова осаждают Mg^{2+} Взвешивают $Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$ Фактор пересчета на магний — 0 06975

Отделение Mg^{2+} от Zn^{2+}

Ход анализа. Осаждают Zn^{2+} хинальдиновой кислотой В фильтрате осаждают Mg^{2+} гидрофосфатом аммония и определяют его в виде $Mg_2P_2O_7$

МАРГАНЕЦ

Отделение Mn^{2+} от PO_4^{3-}

Ход анализа Фосфат ион осаждают молибдатом аммония Фильтрат нейтрализуют аммиаком (1 1) и добавляют небольшой избыток сульфида аммония $(NH_4)_2S$ Смесь нагревают на водяной бане до тех пор, пока жидкость над осадком окрасится в желто красный цвет вследствие образования растворимой тиосоли молибдена Марганец выпадает в виде сульфида MnS, его отфильтровывают, промывают водой, содержащей $(NH_4)_2S$ Осадок MnS растворяют в горячей HCl, отгоняют H_2S кипячением и осаждают Mn^{2+} гидрофосфатом аммония

Отделение Mn^{2+} от Cd^{2+} электролитическим способом

Ход анализа Для выделения кадмия к раствору добавляют 5 мл муравьиной кислоты HCOOH и 1—2 г формиата натрия HCOONa Нагревают раствор до 50 °С и осаждают кадмий при 0,4 А и 2,5—3,0 В при перемешивании

Для выделения Mn^{2+} добавляют к раствору 10 г ацетата аммония, 2—3 г хромовоаммонийных квасцов и 10 мл этанола Проводят электролиз при 75—80 °С и 1,5 А Осаждение MnO_2 продолжают 1 ч, промывают водой, затем этанолом и сушат Фактор пересчета MnO_2 на марганец — 0,6319

Осадок можно прокалить до Mn_3O_4 Для этого после сушки его промывают еще раз водой, чтобы полностью удалить сульфат хрома, затем сушат и прокаливают Фактор пересчета Mn_3O_4 на марганец — 0,7203

Мешает Cl^- В этом случае раствор выпаривают с H_2SO_4 до густых паров серной кислоты

МЕДЬ

Отделение Cu^{2+} от Ag^+

Ход анализа 1 Растворяют пробу в нескольких миллилитрах HNO_3 Раствор выпаривают на водяной бане досуха и растворяют остаток в

слабокислой воде Нагревают раствор до кипения и осаждают Ag^+ 0 2 н раствором HCl в небольшом избытке

Фильтрат выпаривают до 50 мл и осаждают Cu^{2+} в горячем ра створе добавлением по каплям горячего 10 %ного раствора KOH в небольшом избытке (до посинения лакмусовой бумажки) Немного кипятят и дают черному осадку $Cu(OH)_2$ отстояться в теплом месте, затем отфильтровывают и промывают горячей водой, сушат и прокаливают в фарфоровом тигле до оксида меди CuO Фактор пересчета на медь — 0,7988

2 Добавляют к раствору 1—2 мл HNO_3, нагревают до 60 °С и проводят электролиз для выделения серебра при 0,1 А и 1 35 В Для выделения 100 мг серебра требуется 1—2 ч Можно вести электролиз в сернокислой среде к раствору добавляют 4—5 мл H_2SO_4, нагревают до 50 °С и выделяют серебро при 0,4 А и 1,2 В при перемешивании На выделение 100 мг затрачивается ~1 ч

В оставшемся электролизате выделяют медь также электролизом Содержание HNO_3 доводят до 2—4 % (объемн), добавляют 0,15 г $KClO_3$ Хлорат предохраняет раствор от образования NO_2 Ведут выделение при 20 °С, 0,7—0 6 А и 2 0—2,5 В при размешивании За 15 мин выделяется до 400 мг меди

Отделение Cu^{2+} от Cd^{2+}

Ход анализа В точно нейтральном растворе осаждают Cu^{2+} меркаптобензтиазолом Определяют медь в виде оксида меди (II)

В фильтрат добавляют избыток аммиака до переведения Cd^{2+} в компекс $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ Добавляют еще раствор меркаптобензтиазола и далее ведут определение как при определении Cd^{2+} Взвешивают осадок $Cd(C_7H_4S_2N)_2$, фактор пересчета на кадмий — 0,2527

Отделение Cu^{2+} от Ni^{2+}

Ход анализа 1 Осаждают Cu^{2+} из виннокислого раствора, добавив к нему 5—8 г сегнетовой соли, бензоиноксимом

В фильтрате осаждают Ni^{2+} диметилглиоксимом

2 Выделяют Cu^{2+} электролизом из раствора, содержащего 1 % (объемн) H_2SO_4 Нагревают раствор до 70 °С и осаждают медь при 2,5—0 7 А и 2 2 В при перемешивании

Для выделения Ni^{2+} добавляют к раствору 0,3 мл 65 %ной HNO_3 и 3 г NH_4NO_3, нагревают раствор до 60—70 °С и проводят электролиз при 3,0—2 0 А и 4 0—5,0 В (при размешивании)

Никель можно осадить и любым другим методом

Отделение Cu^{2+} от Pb^{2+} и Sn^{2+}

Ход анализа Растворяют 2 г оловянистой бронзы в 30 мл 85 %ной H_2SO_4 при нагревании в конической колбе под часовым стеклом до тех пор, пока содержимое колбы будет представлять собой белую компактную массу После охлаждения добавляют в колбу 50 мл воды 3 мл HNO_3 и нагревают смесь Свинец выделяется в осадок в виде $PbSO_4$ Осадок отфильтровывают и ведут определение свинца сульфатным методом Если частицы сплава растворились не полностью (имеются черные частицы в составе $PbSO_4$), то осадок сульфата свинца после взвешивания растворяют в 30 %ном растворе CH_3COONH_4, отфильтровы

вают нерастворимый остаток и определяют его содержание взвешиванием после просушивания (как в $PbSO_4$, так и в навеске)

Фильтрат в мерной колбе на 200 мл разбавляют до метки, отбирают 50,0 мл раствора, добавляют 10 мл 10 %-ного раствора бифталата калия C_6H_4 COOH COOK и 3 г KI. Выделившийся иод титруют 0,1 н раствором $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала 1 мл 0,1 н раствора тиосульфата натрия соответствует 6,354 мг меди

Другую аликвотную часть фильтрата нейтрализуют добавкой $NaHCO_3$ при этом появляется осадок. Кипятят и добавляют теплую 2 н CH_3COOH до прекращения вспенивания. Через 1—2 ч осадок $SnO_2 \cdot xH_2O$ коагулирует и его отфильтровывают, промывают горячим раствором 2 н по CH_3 COOH $CdCl_2$ и KCl пока осадок не будет совершенно белым, затем промывают горячей водой. Осадок сушат, озоляют и прокаливают до SnO_2. Фактор пересчета на олово — 0,7876

МОЛИБДЕН

Отделение MoO_4^{2-} от AsO_4^{3-}

Ход анализа. Осаждают арсенат AsO_4^{3-} магнезиальной смесью

В фильтрате 1 н по H_2SO_4 осаждают MoO_4^{2-} сероводородом. Нагревают раствор до кипения и насыщают сероводородом в колбе с клапаном Бунзена. Нагревают на водяной бане под пробкой до коагуляции осадка MoS_3. После остывания осадок отфильтровывают, промывают водой, содержащей H_2S и 0,2 % H_2SO_4. Осадок сушат, озоляют и прокаливают на воздушной бане при 450 °С до перехода MoS_3 до MoO_3. Фактор пересчета MoO_3 на молибден — 0,6665

Отделение MoO_4^{2-} от Cu^{2+} и Zn^{2+}

Ход анализа. Осаждают Cu^{2+} оксихинолином в натриево-ацетатной среде

В фильтрате осаждают Zn^{2+} оксихинолином в тартратно-щелочной среде

После отделения Zn^{2+} определяют MoO_4^{2-} осаждением оксихинолином в ацетатно-уксуснокислой среде

МЫШЬЯК

Отделение AsO_4^{3-} от MoO_4^{2-}

Ход анализа — см. отделение MoO_4^{2-} от AsO_4^{3-}

Отделение AsO_4^{3-} от Cu^{2+}

Ход анализа — см. отделение Cu^{2+} от AsO_4^{3-}

Отделение AsO_4^{3-} от Sb^{3+} и Sn^{2+}

Ход анализа. Отделяют $AsCl_3$ дистилляцией в перегонном аппарате. Чтобы избежать дистилляцию $SbCl_3$, между перегонной колбой и холодильником (см. рис. 16) вставляют фракционную разделительную

приставку. Проводят отгонку и определение броматометрическим методом. 1 мл 0,1 н раствора $KBrO_3$ соответствует 3,7455 мг мышьяка или 4,9455 мг триоксида мышьяка As_2O_3.

После отгонки $AsCl_3$ аппарат разбирают, фракционную разделительную приставку обмывают в растворе пробы концентрированной HCl и убирают. К раствору добавляют 7—10 мл 85 %-ной H_3PO_4 и 50 мл воды. Отгон $SbCl_3$ проводят под током CO_2 через раствор при нагревании до 155—165 °С. Из капельной воронки добавляют по каплям концентрированную HCl по мере отгонки жидкости. За 40—50 мин весь $SbCl_3$ будет отогнан. Для проверки полноты отгона отбирают 1 мл последней порции дистиллята и добавляют 10 мл сероводородной воды, осадка не должна появляться. Определяют Sb^{3+} броматометрически, 1 мл 0,1 н раствора $KBrO_3$ соответствует 6,088 мг сурьмы или 7,288 мг триоксида сурьмы Sb_2O_3.

В том же приборе отгоняют $SnCl_4$, заменив колбу-приемник. Нагревают дистилляционную колбу до 140 °С, добавляют из капельной воронки по каплям смесь 40 %-ной HBr и концентрированной HCl (1 : 3). Под конец испытывают полноту отгонки $SnCl_4$, как описано выше для $SbCl_3$ пробой с H_2S.

Если в пробе кроме трех определяемых элементов нет посторонних веществ, то отгонка $SnCl_4$ не требуется. Для анализа используют остаток в отгонной колбе. Олово определяют выпариванием досуха и прокаливанием до SnO_2 или броматометрическим методом. 1 мл 0,1 н раствора $KBrO_3$ соответствует 5,935 мг олова или 7,535 мг диоксида олова SnO_2.

НАТРИЙ

Отделение Na^+ от Ca^{2+}

Ход анализа. К раствору пробы добавляют HCl до слабокислой реакции, кипятят для удаления CO_2. Добавляют аммиак до щелочной реакции и в кипящем растворе осаждают Ca^{2+} оксалатом аммония. Далее определяют Ca^{2+} взвешиванием $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ или титрованием оксалата перманганатом. Фактор пересчета оксалата кальция на кальций — 0,2743. 1 мл 0,1 н раствора $KMnO_4$ соответствует 2,0035 мг кальция.

Фильтрат выпаривают в платиновой чашке досуха и прокаливают до NaCl. Фактор пересчета NaCl на натрий — 0,3934.

Отделение Na^+ от K^+

Ход анализа — см. отделение K^+ от Na^+.

Разделение NaOH и Na_2CO_3

Ход анализа. Проводят титрование 0,1 н раствором HCl сначала с фенолфталеином, затем с метиловым оранжевым. По фенолфталеину до обесцвечивания нейтрализуется NaOH и половину Na_2CO_3 по уравнению

$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$$

Раствор должен быть разбавленным, титрование проводится медленно. Расход составляет a (мл).

Возникший $NaHCO_3$ титруется далее до конца с метилоранжем до перехода желтого окрашивания в оранжевое. Расход HCl составляет b (мл). Расчет ведут по формуле

$$Na_2CO_3 = 2b \cdot 5,2997 \text{ мг},$$

$$NaOH = (a - b) \cdot 4,0000 \text{ мг}$$

Разделение Na_2CO_3 и $NaHCO_3$

Ход анализа 1 Титруют 0,1 н раствором HCl по метиловому оранжевому в аликвотной части общую сумму солей *a* (мл)

Ко второй аликвотной части добавляют избыток точно отмеренного количества 0,1 н раствора NaOH *b* (мл) При этом бикарбонат переводится в карбонат по уравнению

$$NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$

Раствор теперь содержит только Na_2CO_3 и избыток NaOH Титруют обратным методом 0 1 н раствором HCl по метиловому оранжевому сумму Na_2CO_3+NaOH Расход составляет *c* (мл) Расчет ведут по формулам

$$Na_2CO_3 = (a - b + c)\ 5{,}2997 \text{ мг}$$

$$NaHCO_3 = (b - c)\ 8{,}4010 \text{ мг}$$

2 Разбавленный раствор медленно титруют 0,1 н HCl по фенолфталеину на холоду Это титрование дает половину содержания карбоната *a* (мл) К бесцветному раствору добавляют метиловый оранжевый и титруют далее 0 1 н HCl остаток карбоната и гидрокарбонат *b* (мл) Результат рассчитывают по формулам

$$Na_2CO_3 = 2\ a\ 5\ 2997 \text{ мг},$$

$$NaHCO_3 = (b - a)\ 8{,}4010 \text{ мг}$$

НИКЕЛЬ

Отделение Ni^{2+} от Mn^{2+}

Ход анализа Из слабоуксуснокислого раствора пробы осаждают Ni^{2+} диметилглиоксимом Перед осаждением добавляют к раствору 2—3 г ацетата натрия Осадок отфильтровывают, промывают водой с ацетатом натрия, затем чистой водой Сушат при 110—120°C и взвешивают $Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$ Фактор пересчета на никель — 0 2032

В фильтрате осаждают Mn^{2+} добавлением $(NH_4)_2S$ в избытке Смесь кипятят несколько минут, пока осадок MnS не приобретет серо-зеленую окраску Фильтруют через фильтр красная лента, промывают 4 %-ным раствором NH_4NO_3, содержащим $(NH_4)_2S$ Осадок на фильтре растворяют в 2 н HCl, добавляя ее по каплям отгоняют H_2S кипячением и осаждают Mn^{2+} гидрофосфатом аммония

Отделение Ni^{2+} от Cu^{2+}

Ход анализа — см отделение Cu^{2+} от Ni^{2+}

Отделение Ni^{2+} от Zn^{2+}

Ход анализа 1 Осаждают Ni^{2+} диметилглиоксимом из аммиачного раствора

В фильтрате осаждают Zn^{2+} добавлением $(NH_4)_2S$, осадок ZnS отфильтровывают, промывают и растворяют в горячей 2 н HCl Удаляют H_2S кипячением и осаждают Zn^{2+} антраниловой кислотой или фосфатом

2 Кислый раствор, содержащий до 150 мг обоих элементов, переводят в мерную колбу на 100 мл и разбавляют до метки Отбирают 25,0 мл в колбу для титрования, устанавливают pH 5 добавлением аммиака Добавляют 10 мл 1 н раствора NH_4Cl и 100 мг мурексида (смесь с NaCl, 1 100) Доводят pH до 9 добавлением буферного раствора (смесь равных объемов 1 н растворов NH_4OH и NH_4Cl) Раствор разбавляют до ~100 мл и титруют 0 1 н (или 0,01 н) раствором ЭДТА до перехода желтого окрашивания в фиолетовое Титруют сумму Ni^{2+} и Zn^{2+}

Отбирают вторую аликвотную часть 25,0 мл и нейтрализуют до pH 5 аммиаком Добавляют 5 %-ный раствор KCN для маскировки Ni^{2+} до растворения образовавшегося осадка, а затем еще 5 капель избытка Добавляют 3 %-ный раствор формальдегида до тех пор пока опалесценция от капли будет сохраняться не более 4 с, затем добавляют 3 капли избытка Добавляют мурексид и устанавливают pH 9, как описано выше, и титруют 0 1 н (0 01 н) раствором ЭДТА Определяют Zn^{2+}, 1 мл 0,1 н раствора ЭДТА соответствует 6,538 мг цинка или 5 869 мг никеля

3 Электролитическое определение К раствору пробы добавляют 20 мл концентрированного аммиака и 0,5—1 г гидразин сульфата $(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$, нагревают до 90 °C и ведут осаждение *никеля при* 0,2—0,1 А и 3—4 В

В электролизате разрушают гидразин сульфат кипячением с H_2O_2, добавляют к раствору 5 г $(NH_4)_2SO_4$ 10 мл аммиака, нагревают до 80 °C и выделяют цинк при 1,0—0,3 А и 4,0 В или при 50 °C, 2,5 А и 4,0 В при размешивании

Отделение Ni^{2+} от Co^{2+}

Ход анализа — см отделение Co^{2+} от Ni^{2+}

НИОБИЙ

Отделение Nb (V) от Ta (V)

Ход анализа — см отделение Ta (V) от Nb (V)

ОЛОВО

Отделение Sn^{4+} от Sb^{3+}

Ход анализа Олово должно быть в виде Sn^{4+}, а сурьма — Sb^{3+} К раствору пробы добавляют 20 мл HCl и доводят до 100 мл Титруют Sb^{3+} 0,1 н раствором $KBrO_3$ с метиловым оранжевым 1 мл 0,1 н раствора $KBrO_3$ соответствует 6,088 мг сурьмы

Проводят восстановление Sn^{4+} до Sn^{2+} Добавляют к раствору в литровой колбе 20 мл HCl и 8 г гранул или стружки цинка После растворения при 20 °C, на что требуется ~20 мин, смывают горло колбы, добавляют еще 4 г цинка, закрывают колбу пробкой с насадкой Гекке ля, заполненной насыщенным раствором $NaHCO_3$ Через 20 мин добавляют 75 мл HCl и нагревают на слабом пламени За 30 мин осадок олова растворится После охлаждения добавляют к раствору 100 мл воды 0,5 г иодида калия KI, 5 мл 0,5 %-ного раствора крахмала, 10 мл HCl и быстро титруют 0,1 н раствором $KBrO_3$ до синего окрашивания 1 мл 0,1 н раствора $KBrO_3$ соответствует 5,935 мг олова

Отделение Sn^{4+} от Bi^{3+}

Ход анализа — см. отделение Bi^{3+} от Sn^{4+}.

Отделение Sn^{4+} от Ag^{+}

Ход анализа — см. отделение Ag^{+} от Sn^{4+}.

Отделение Sn^{4+} от AsO_4^{3-}, Sb^{3+}, Zn^{2+} и Pb^{2+}

Ход анализа. Осаждение олова проводят купфероном. Олово предварительно окисляют действием H_2O_2 в среде HNO_3, затем кипятят для разрушения H_2O_2. Если применяют 1,5—2 кратный избыток купферона, то его разрушения для дальнейших определений не требуется.

В фильтрате после отделения Sn^{4+} осаждают Sb^{3+} сероводородом.

Для осаждения As^{3+} в фильтрате доводят кислотность HNO_3 до 1 н. Отгоняют H_2S кипячением и осаждают мышьяк магнезиальной смесью. Взвешивают $Mg_2As_2O_7$.

При осаждении свинца в растворе не должно содержаться ионов, осаждающих Pb^{2+}. Фильтрат (после отделения As^{3+}) выпаривают с H_2SO_4 до паров серной кислоты и определяют свинец.

Для определения цинка фильтрат после отделения $PbSO_4$ нейтрализуют аммиаком до слабокислой реакции и осаждают Zn^{2+} гидрофосфатом аммония.

СВИНЕЦ

Отделение Pb^{2+} от Ag^{+}

Ход анализа. Кислый раствор выпаривают досуха и остаток растворяют в воде. Из нагретого до кипения раствора осаждают Pb^{2+} и Ag^{+} насыщенным на холоду раствором щавелевой кислоты. Следует избегать большого избытка осадителя. Добавляют по каплям NH_4OH (1 : 1) до растворения осадка оксалата серебра по уравнению

$$Ag_2C_2O_4 + 4NH_4OH = 2\,[Ag\,(NH_3)_2]\,OH + H_2C_2O_4 + 2H_2O$$

Избыток аммиака отгоняют кипячением, быстро охлаждают смесь и холодную фильтруют, осадок промывают холодной водой. На фильтре осадок растворяют в горячей 2 н. H_2SO_4. Кислоту наливают малыми порциями на фильтр (на осадок) и 1—2 мин отсасывают. В полученном растворе титруют оксалат, эквивалентный свинцу, 0,1 н. раствором перманганата калия, 1 мл 0,1 н. раствора $KMnO_4$ соответствует 10,36 мг свинца.

К фильтрату после отделения Pb^{2+} добавляют HNO_3 и определяют Ag^{+} титрованием по Фольгарду, 1 мл 0,1 н. раствора NH_4SCN соответствует 10,788 мг серебра.

Отделение Pb^{2+} от Cu^{2+}

Ход анализа. 1. К раствору добавляют H_2SO_4 и выпаривают сначала до паров, а затем до полного удаления серной кислоты. После охлаждения остаток обрабатывают этанолом, отфильтровывают $PbSO_4$, про-

мывают водой с H_2SO_4, затем этанолом Взвешивают $PbSO_4$ Фактор пересчета на свинец — 0,6833

Фильтрат после осаждения Pb^{2+} выпаривают до ~50 мл и осаждают Cu^{2+} действием КОН Взвешивают CuO Фактор пересчета на медь — 0 7988

2 Осаждают Cu^{2+} бензоиноксимом В фильтрате выделяют Pb^{2+} в виде сульфата свинца как описано в п 1

Разделение можно провести осаждением Cu^{2+} хинальдиновой кислотой, а Pb^{2+} в фильтрате выделить в виде сульфата, как описано выше

Отделение Pb^{2+} от Sn^{4+}

Ход анализа Растворяют навеску припоя в HNO_3, при этом смачивают навеску сначала водой, затем добавляют HNO_3 по каплям при нагревании После растворения добавляют 50 мл горячей воды и дают отстояться выделившемуся осадку $SnO_2 \cdot xH_2O$ Осадок отфильтровывают и промывают горячей водой до полного удаления ионов Pb^{2+}

Осадок сушат и отделяют от фильтра который затем озоляют отдельно в фарфоровом тигле Осадок переводят в тигель смачивают каплями HNO_3 и осторожно выпаривают досуха, затем прокаливают на дутьевой горелке до SnO_2

Осадок содержит много адсорбированного Pb^{2+} К осадку добавляют пятикратный избыток смеси Na_2CO_3 и порошка серы (1 1) и сплавляют на пламени горелки Образуется растворимый тиостаннат натрия Na_2SnS_3 и нерастворимый сульфид свинца PbS Плав растворяют в горячей воде, осадок PbS отфильтровывают, промывают и прокаливают до PbO Вводят поправку в массу SnO_2 Фактор пересчета SnO_2 на олово — 0,7877

Фильтрат после отделения Sn^{4+} выпаривают с H_2SO_4 и определяют $PbSO_4$ Фактор пересчета $PbSO_4$ на свинец — 0,6833

Отделение Pb^{2+} от Bi^{3+}

Ход анализа — см отделение Bi^{3+} от Pb^{2+}

СЕРА

Отделение SO_3^{2-} от $S_2O_3^{2-}$

Ход анализа Пробу смеси разбавляют в мерной колбе до метки Отбирают аликвотную часть раствора и титруют 0,1 н раствором иода сумму сульфита и тиосульфата

Вторую аликвотную часть переводят в мерную колбу и добавляют к ней избыток 5 %-ного раствора нитрата стронция $Sr(NO_3)_2$ Разбавляют раствор до метки перемешивают и оставляют на ночь для осаждения $SrSO_3$ Часть раствора отфильтровывают через сухой фильтр, не взмучивая осадка Отбирают часть фильтрата и титруют в ней тиосульфат 0 1 н раствором иода 1 мл 0 1 н раствора иода соответствует 4 003 мг SO_3^{2-} или 11 213 мг $S_2O_3^{2-}$

СЕРЕБРО

Отделение Ag^{+} от Pb^{2+}

Ход анализа — см отделение Pb^{2+} от Ag^{+}

Отделение Ag^+ от Cu^{2+}

Ход анализа — см. отделение Cu^{2+} от Ag^+.

Отделение Ag^+ от Bi^{3+}

Ход анализа. Выделяют электролизом серебро из уксуснокислого или азотнокислого раствора при 60 °С, 0,1 А и 1,23 В.

В электролизате доводят концентрацию HNO_3 до 1—2 % по объему и ведут выделение Bi^{3+} при 80 °С, 0,5—0,1 А и 2 В.

Отделение Ag^+ от Sn^{4+}

Ход анализа. Выделяют серебро электролизом при 50—60 °С, 0,5 А и 1,35 В. К раствору предварительно добавляют 1—2 мл концентрированной HNO_3, 5 мл этанола для предотвращения образования пероксида серебра Ag_2O_2 и 5 Сегнетовой соли. На выделение 100 мг серебра требуется 1—2 ч, при перемешивании — 15 мин.

В оставшемся электролизате выделяют Sn^{4+} выпариванием с HNO_3. Взвешивают SnO_2.

Отделение Ag^+ от Pt^{4+}

Ход анализа. Осаждение серебра электролизом проводят из нейтрального раствора при 60 °С, 0,06—0,03 А и 1,1—1,3 В. К раствору предварительно добавляют 1—2 г KCN.

В электролизат добавляют концентрированную H_2SO_4 до 2 % объемных и проводят осаждение платины при 60 °С, 0,08—0,01 А и 1,2 В. Осаждается 300 мг платины за 3—4 ч, при перемешивании, 60 °С, 0,3—0,03 А и 1,2 В выделяется 100 мг за 30 мин.

СУРЬМА

Отделение Sb^{3+} от As^{3+}

Ход анализа — см. отделение As^{3+} от Sb^{3+}.

Отделение Sb^{3+} от Pb^{2+}

Ход анализа. Растворяют сплав в HNO_3 (2:1) и продолжают нагревание до выделения белого порошкообразного осадка сурьмяной кислоты H_3SbO_4. Разбавляют раствор водой и выпаривают досуха. Добавляют воды с HNO_3 и хорошо перемешивают. Осадок отфильтровывают и промывают водой с HNO_3 по отрицательной реакции на Pb^{2+}.

Осадок сушат при 60 °С, переводят в большой фарфоровый тигель и растворяют в сульфиде аммония $(NH_4)_2S$, затем добавляют HNO_3 (1:1) и выпаривают досуха. Добавляют 6 мл дымящей HNO_3 и 2 мл H_2SO_4. Реакция протекает бурно. Затем смесь нагревают и выпаривают до белых дымов, тигель при этом закрывают часовым стеклом. Остаток прокаливают в открытом тигле в муфельной печи или на воздушной бане.

После остывания добавляют немного NH_4NO_3 и окончательно

прокаливают осадок под крышкой при 850—900 °C Осадок Sb_2O_4 во время прокаливания окрашивается в желтый цвет, после остывания становится бесцветным Уравнения реакций

$$2H_3SbO_4 = Sb_2O_5 + 3H_2O,$$

$$2Sb_2O_5 = 2Sb_2O_4 + O_2$$

Фактор пересчета Sb_2O_4 на сурьму — 0,7919, (или 0,7922 — эмпирически)

Фильтрат после отделения Sb^{3+} выпаривают с H_2SO_4 до густых белых паров После охлаждения остаток смачивают 25 мл воды, затем добавляют 25 мл этанола Через 2 ч отстаивания осадок $PbSO_4$ отфильтровывают, промывают 50 %-ным этанолом, затем 100 %-ным этанолом, сушат при 100 °C, прокаливают при 500—600 °C Взвешивают $PbSO_4$, фактор пересчета на свинец — 0,6833

Отделение Pb^{2+} от Bi^{3+}

Ход анализа — см отделение Bi^{3+} от Pb^{2+}

ТАНТАЛ

Отделение Ta (V) от Nb (V) и Ti (IV)

Ход анализа Применяют ~5 мл раствора смеси, в которой содержится ~1 мг Ta (V) Для отделения Ta от Nb и Ti помещают раствор в делительную воронку вместимостью 50 мл и смешивают с 15 мл 0,4 н H_2F_2 в 4 н H_2SO_4 и 5 мл циклогексана Хорошо перемешивают 1 мин и отделяют после отстаивания органическую фазу Водный слой экстрагируют еще 2 раза порциями по 5 мл циклогексанона При этом весь Ta (V) переходит в органическую фазу, а Nb (V) и Ti (IV) остается в водном слое Органическую фазу для выделения Ta (V) промывают три раза по 7 мл реагента [4 г $(NH_4)_2C_2O_4$ и 4 г H_3BO_3 растворены в воде и разбавлены до 100 мл] Реэкстракт содержит Ta (V) в виде оксалатного комплекса, в нем определяют Ta (IV) известными методами

ТИТАН

Отделение Ti^{4+} от Th^{4+}

Ход анализа — см отделение Th^{4+} от Ti^{4+}

Отделение Ti (IV) от Ta (V)

Ход анализа — см отделение Ta (V) от Ti (IV)

Отделение Ti^{4+} от Al^{3+}

Ход анализа 1 См отделение Al^{3+} от Ti^{4+}

2 К сернокислому раствору добавляют 3—4 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$,

10 мл 2 н CH_3COOH и нагревают до полного выделения осадка $TiO(OH)_2$. Горячий раствор фильтруют, осадок промывают 0,1 н CH_3COOH. Затем помещают в стакан, смачивают H_2SO_4, добавляют сухой $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ и выпаривают до паров. После охлаждения разбавляют до 200 мл водой и повторяют осаждение. После фильтрования осадок прокаливают при 1000 °С до TiO_2. Фактор пересчета на титан — 0,5995.

В фильтрате определяют Al^{3+} осаждением аммиаком.

Отделение Ti^{4+} от U (IV)

Ход анализа. Титан осаждают купфероном из слабосернокислого раствора. Взвешивают диоксид титана TiO_2.

В фильтрате осаждают уран действием аммиака. Взвешивают U_3O_8.

ТОРИЙ

Отделение Th^{4+} от Ti^{4+}

Ход анализа. Проводится осаждением салициловой кислотой. Из нейтрального раствора осаждают Th^{4+} избытком 5 %-ного раствора салицилата аммония и нагревают до кипения. Выпадает осадок $(C_6H_4OHCOO)Th(OH)_3$, его отфильтровывают, промывают 1 %-ным раствором осадителя до исчезновения желтого окрашивания промывных вод. Прокаливают осадок при 1100 °С до ThO_2. Фактор пересчета на торий — 0,8788.

Титан (IV) осаждают в фильтрате аммиаком или другим способом. Взвешивают TiO_2. Фактор пересчета на титан — 0,5995.

Отделение Th^{4+} от Fe^{3+}

Ход анализа. 1. В растворе восстанавливают Fe^{3+} до Fe^{2+} добавлением 10—20 мл 6 %-ного раствора сернистой кислоты. Через раствор пропускают ток CO_2 для предохранения Fe^{2+} от окисления. К слабо сернокислому раствору добавляют 3—5 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и нагревают на водяной бане. Выделяется осадок $Th(OH)_4$. Осадок отфильтровывают, промывают и прокаливают при 1100 °С до ThO_2. Фактор пересчета на торий — 0,8788.

Фильтрат кипятят до удаления SO_2 и CO_2. Окисляют Fe^{2+} кипячением с H_2O_2. При этом выделяется осадок основного ацетата железа. Его отфильтровывают, затем растворяют в 2 н. HCl и осаждают $Fe(OH)_3$ аммиаком. Взвешивают Fe_2O_3. Фактор пересчета на железо — 0,6994.

2. К раствору пробы добавляют избыток 5 %-ного раствора ЭДТА, аммиак до появления устойчивого запаха и 5—10 мл 30 %-ного H_2O_2. Дают смеси стоять 1 ч, при этом выделяется пероксид тория в виде хорошо фильтруемого осадка. Его отфильтровывают, растворяют в минеральной кислоте и осаждают аммиаком. Осадок $Th(OH)_4$ отфильтровывают, промывают и прокаливают при 1100 °С до ThO_2.

В фиолетовом фильтрате разрушают H_2O_2 кипячением и осаждают Fe^{3+} (или Al^{3+}) раствором NaOH, KOH или $Ca(NO_3)_2$. Определяют Fe^{3+} или Al^{3+} в виде триоксидов.

Отделение Th^{4+} от Zr^{4+}

Ход анализа. К слабосолянокислому раствору осторожно добавляют концентрированный раствор оксалата аммония $(NH_4)_2C_2O_4$ до растворения образовавшегося вначале осадка, затем разбавляют равным объемом воды. Добавляют по каплям концентрированную HCl: выпадает осадок оксалата тория $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$. Осадок отфильтровывают, промывают 1%-ной HCl, содержащей оксалат аммония. После просушивания осадок прокаливают при 1100 °C до ThO_2. Фактор пересчета на торий — 0,8788.

К фильтрату объемом ~400 мл добавляют H_2SO_4 до ~10% и проводят на холоду осаждение Zr^{4+} 6%-ным раствором купферона. Осадок $Zr(C_6H_5N_2O_2)_4$ отфильтровывают, промывают 5—6 раз 2 н. HCl и прокаливают при 1200 °C до ZrO_2. Фактор пересчета на цирконий — 0,7403.

УРАН

Отделение U (IV) от Ti^{4+}

Ход анализа. В слабокислом растворе (HCl или H_2SO_4) осаждают Ti^{4+} избытком 6%-ного раствора купферона при 20 °C. Желтый осадок купфероната титана $Ti(C_6H_5O_2N_2)_4$ отфильтровывают и промывают холодной водой, сушат и прокаливают до TiO_2. Фактор пересчета на титан — 0,5995.

В фильтрате осаждают уран избытком аммиака при нагревании. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой, сушат, озоляют и прокаливают при 1000 °C до U_3O_8. Фактор пересчета на уран — 0,8480.

Отделение U (IV) от Mg^{2+}

Ход анализа. К нейтральному раствору пробы добавляют хлорид аммония: выпадает осадокураната аммония $(NH_4)_2U_2O_7$. Осадок отфильтровывают, промывают, сушат и прокаливают до U_3O_8 при 1000 °C.

В фильтрате осаждают Mg^{2+} добавлением $(NH_4)_2HPO_4$ и аммиака в виде $Mg(NH_4)PO_4$. Определение в виде $Mg_2P_2O_7$ проводят, как описано на с. 223. Фактор пересчета на магний — 0,2185.

ФОСФОР

Отделение Mg^{2+} от PO_4^{3-}

Ход анализа — см. отделение PO_4^{3-} от Mg^{2+}.

Отделение VO_3^- от PO_4^{3-}

Ход анализа. В нейтральном растворе осаждают ванадат VO_3^- 4%-ным раствором *о*-оксихинолина в ацетоне. Осадок оксината $(C_9H_6ON)_4V_2O_3$ сушат при 130 °C или прокаливают при 650 °C до V_2O_5.

В фильтрате разрушают оксихинолин кипячением с HNO_3 и H_2O_2 и осаждают PO_4^{3-} магнезиальной смесью.

Отделение AsO_4^{3-} от PO_4^{3-}

Ход анализа Арсенат осаждают из 6 н раствора HCl сильным током сероводорода при охлаждении в ледяной воде После насыщения закрывают колбу с раствором и дают стоять 2 ч Быстро фильтруют и промывают холодной водой Промывают еще этанолом и сушат при 105 °C Взвешивают As_2S_5 Фактор пересчета на мышьяк — 0,4831 на арсенат — 0,8958

В фильтрате отгоняют H_2S кипячением и осаждают PO_4^{3-} магнезиальной смесью Взвешивают $Mg_2P_2O_7$ Фактор пересчета на PO_4^{3-} — 0,8534

Отделение PO_4^{3-} от ионов металлов

Ход анализа 1 Осаждением молибдатом аммония отделяют PO_4^{3-} от Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Sn^{2+}, Ba^{2+} и Mg^{2+}

2 Тяжелые металлы отделяют от PO_4^{3-} осаждением оксихинолином В фильтрате разрушают оксихинолин выпариванием аммиачного раствора досуха или выпариванием с HNO_3 и H_2O_2 В остатке после разбавления осаждают PO_4^{3-} магнезиальной смесью, взвешивают $Mg_2P_2O_7$

3 Фосфат осаждают в виде магний — аммоний фосфата После отделения осадка определяют Mg^{2+}, эквивалентный фосфату титрованием раствором комплексона III

К кислому раствору, содержащему ~0 4 г PO_4^{3-}, а также двух и трехвалентные металлы добавляют в достаточном количестве 0 2 М раствора комплексона III и сухой винной кислоты После добавления 25 мл 5 %-ного раствора сульфата магния и нескольких капель раствора фенолфталеина нагревают раствор до кипения и к горячему раствору добавляют медленно по каплям аммиак (1 1) до отчетливой красной окраски После стояния в течение нескольких часов осадок отфильтровывают и промывают горячей слабоаммиачной водой, этим же раствором промывают стакан Осадок на фильтре растворяют в горячей HCl (1 1) и хорошо промывают фильтр водой, собирая раствор и промывные воды в стакан, в котором проводилось осаждение К кислому раствору добавляют 50,0 мл 0,1 М раствора комплексона III и приблизительно нейтрализуют 10 %-ным раствором NaOH по универсальной индикаторной бумажке с pH 1—10 Разбавляют до 100 мл добавляют индикаторную буферную таблетку, 1 мл концентрированного аммиака и избыток комплексона III титруют 0 1 М раствором сульфата цинка 1 мл 0 1 М раствора комплексона III соответствует 9 4971 мг PO_4^{3-} или 7,0972 мг P_2O_5

Отделение PO_4^{3-} от MoO_4^{2-}

Ход анализа К раствору пробы добавляют 5 г ацетата аммония и 20 мл ледяной CH_3COOH, осаждают MoO_4^{2-} сероводородом под клапаном Бунзена при нагревании Насыщенный раствор оставляют на водяной

бане не открывая пробки, до коагуляции осадка. Осадок MoS_3 отфильтровывают, промывают водой, содержащей H_2S и 0,2 % H_2SO_4, прокаливают при 450 °С на воздушной бане до MoO_3. Фактор пересчета на MoO_4^{2-} — 1,1112.

Фильтрат выпаривают с HNO_3 досуха, растворяют в воде и осаждают PO_4^{3-} магнезиальной смесью, взвешивают $Mg_2P_2O_7$; фактор пересчета на PO_4^{3-} — 0,8534.

ХЛОР

Отделение Cl^- от Br^-

Ход анализа — см. отделение Br^- от Cl^-.

Отделение Cl^- от CN^-

Ход анализа. 1. Титруют сначала цианид в колбе на 100 мл в малом объеме воды по Либиху 0,1 н. раствором $AgNO_3$.

К оттитрованному раствору добавляют избыток 0,1 н. раствора $AgNO_3$ до полного осаждения CN^- и Cl^-, добавляют HNO_3, переводят в мерную колбу и разбавляют до метки. После хорошего перемешивания отфильтровывают часть раствора через сухой фильтр и в аликвотной части фильтрата определяют избыток $AgNO_3$ по Фольгарду.

1 мл 0,1 н. раствора $AgNO_3$ соответствует 5,2036 мг CN^- или 3,5457 мг Cl^-.

2. Из нейтрального раствора дистиллируют HCN при 35 °С с током CO_2 в колбу-приемник, в котором находится азотнокислый раствор $AgNO_3$. Образовавшийся осадок AgCN отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат при 100 °С. Фактор пересчета на цианид — 0,1943.

Остаток пробы с Cl^- кипятят для удаления CO_2 и осаждают Cl^- 0,1 н. раствором $AgNO_3$ или титруют его по Мору. Фактор пересчета AgCl на Cl^- — 0,2474.

1 мл 0,1 н. раствора $AgNO_3$ соответствует 3,5457 мг Cl^-.

Отделение Cl^- от SCN^-

Ход анализа. К аликвотной части раствора пробы добавляют избыток 0,1 н. раствора $AgNO_3$, хорошо перемешивают и титруют обратным методом избыток $AgNO_3$ по Фольгарду. Титруют сумму Cl^- и SCN^-.

Во второй аликвотной части раствора пробы титруют SCN^- иодометрически.

ХРОМ

Отделение Cr^{3+} от Fe^{3+}

Ход анализа. Кислый раствор нейтрализуют карбонатом натрия Na_2CO_3, затем осаждают $Fe(OH)_3$ и $Cr(OH)_3$ по каплям 6-кратным избытком 10 %-ного раствора NaOH. Добавляют к смеси 1 мл 30 %-ного H_2O_2 и нагревают. При этом Cr^{+3} или $Cr(OH)_3$ окисляется до CrO_4^{2-}, а Fe^{2+}

до Fe^{3+} и образуется $Fe(OH)_3$. Осадок отфильтровывают и промывают горячей водой, он окклюдирует CrO_4^{2-} и Na^+. Осадок растворяют в 2 н HCl и осаждают Fe^{3+} аммиаком, отфильтровывают, промывают горячей водой и прокаливают до Fe_2O_3. Фактор пересчета на железо — 0,6994.

Фильтрат выпаривают, он должен быть чисто желтого цвета, добавляют к нему уксусную кислоту и проводят осаждение CrO_4^{2-} раствором $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Взвешивают $BaCrO_4$, фактор пересчета на хром — 0,2053.

В присутствии сульфата хромат восстанавливают до Cr^{3+} этанолом и проводят осаждение аммиаком.

Отделение Cr^{3+} от Al^{3+}

Ход анализа. Хром должен быть в виде хромата. Для перевода Cr^{3+} в CrO_4^{2-} добавляют к раствору 6—10 мл 2 н. раствора NaOH и 1 мл 30 %-ной H_2O_2. При нагревании раствор должен стать желтым и прозрачным. Разрушают H_2O_2 кипячением и нейтрализуют добавкой HNO_3 до обесцвечивания фенолфталеина. Если раствор имеет слабо розовую окраску, то пропускают ток CO_2 до полного осаждения $Al(OH)_3$.

Далее ведут определение в виде Al_2O_3.

В фильтрате осаждают хромат в виде $BaCrO_4$. Если в растворе присутствует SO_4^{2-}, то CrO_4^{2-} восстанавливают до Cr^{3+} и осаждают его аммиаком.

Отделение CrO_4^{2-} от SO_4^{2-}

Ход анализа. Переводят CrO_4^{2-} в Cr^{3+} этанолом, затем осаждают аммиаком. Взвешивают Cr_2O_3. Фактор пересчета на хром — 0,6843, на хромат — 1,5262.

Фильтрат выпаривают до ~50 мл, добавляют немного HCl и осаждают SO_4^{2-} раствором $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Взвешивают $BaSO_4$, фактор пересчета на SO_4^{2-} — 0,4115.

Отделение Cr^{3+} от VO_3^- и Mn^{2+}

Ход анализа. К раствору смеси добавляют 20 мл 5 н. H_2SO_4 и 6—10 г стекловидной H_3PO_4. Нагревают смесь до получения прозрачного раствора, разбавляют водой до ~200 мл, добавляют 3—5 мл 0,1 н. раствора $AgNO_3$ и 2 г персульфата калия $K_2S_2O_8$ и кипятят 20—30 мин. После охлаждения титруют 0,1 н. раствором $FeSO_4$ до побледнения окраски MnO_4^-. Добавляют 3 капли 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_3PO_4 и титруют до исчезновения фиолетового окрашивания. Титруется сумма (Cr+V+Mn), расход — *a* (мл).

Добавляют к пробе 2 г $K_2S_2O_8$ и кипятят 5 мин. Добавляют 15—20 мл HCl (1 : 1) и снова кипятят до прекращения выделения хлора. Когда раствор над осадком AgCl станет прозрачным, его отфильтровывают. После охлаждения к фильтрату добавляют 3 капли раствора индикатора и титруют 0,1 н. раствором $FeSO_4$. Титруется сумма (Cr+V), расход — *b* (мл).

Далее добавляют к оттитрованному раствору избыток 0,1 н раствора $KMnO_4$ до появления розового окрашивания. Эту окраску устраняют добавкой по каплям 0,5 н раствора $NaNO_2$. Сразу же добавляют 3—5 г мочевины для разрушения избытка нитрита. Через 15 мин титруют 0,1 н раствором $FeSO_4$ с тем же индикатором, определяют ванадий, расход — c (мл). Результат находят по формулам

$$V = c\ K\ 1{,}6983 \text{ мг},$$

$$Cr = (b\ K - c\ K)\ 1{,}7337 \text{ мг},$$

$$Mn = (a\ K - b\ K)\ 1{,}0988 \text{ мг},$$

где K — коэффициент нормальности 0,1 н раствора $FeSO_4$, он проверяется в день титрования и одинаков для всех вычислений, если они проводятся в тот же день.

Раствор для титрования

Растворяют 28,5 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 100 мл 5 н H_2SO_4 и разбавляют водой до 1 л. Нормальность раствора устанавливают по 0,1 н раствору $K_2Cr_2O_7$ с тремя каплями 1 %-ного раствора дифениламина в концентрированной H_3PO_4. Титр раствора не устойчив в хранении.

Отделение CrO_4^{2-} от PO_4^{3-}

Ход анализа — см. отделение PO_4^{3-} от CrO_4^{2-}.

ЦЕРИЙ

Отделение Ce^{4+} от РЗЭ

Ход анализа. Азотнокислый раствор нейтрализуют аммиаком до pH 4. Добавляют избыток персульфата аммония и нагревают. Выделяется желтый осадок гидроксида церия $Ce(OH)_4$. РЗЭ остаются в растворе и легко адсорбируются осадком, поэтому осадок переосаждают. После промывания осадок озоляют и прокаливают до диоксида церия CeO_2. Фактор пересчета на церий — 0,8141.

ЦИНК

Отделение Cu^{2+} от Zn^{2+}

Ход анализа. 1. К раствору пробы добавляют 5—10 г K_2SO_4, 2 г KI и 2 мл 0,5 %-ного раствора крахмала, хорошо перемешивают в закрытой колбе и титруют выделившийся иод 0,1 н раствором $Na_2S_2O_3$. Расход соответствует содержанию Cu^{2+}.

После титрования добавляют по каплям 2 мл 0,2 М раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ и каждый раз выделившийся иод титруют 0,1 н раствором $Na_2S_2O_3$.

Титрование ведут, постепенно уменьшая количество $K_3[Fe(CN)_6]$. Окраска переходит из серо-зеленой в светло-желтую. 1 мл 0,1 н раствора $Na_2S_2O_3$ соответствует 6,354 мг меди, а также 9,970 мг цинка.

2. Осаждают Cu^{2+} пиридин-роданидом. Обратить внимание на то, что все операции до фильтрования ведут при нагревании до кипения. При этом комплекс меди будет в осадке, а комплекс цинка в растворе.

В фильтрате осаждают пиридин-роданидный комплекс цинка. Для этого к охлажденному на льду фильтрату добавляют 1 мл пиридина

и далее ведут определение как описано на с 274 Взвешивают пиридин роданидные комплексы Фактор пересчета на медь — 0,1880, на цинк — 0,1925

3 Отделение Cu^{2+} проводят электролитически Цинк в электролизате осаждают любым известным способом

Отделение Zn^{2+} от Cd^{2+}

Ход анализа Разделение проводится электролитически

Отделение Zn^{2+} от Mn^{2+}

Ход анализа 1 Цинк осаждают хинальдиновой кислотой

Марганец осаждают в фильтрате действием $(NH_4)_2S$ в виде сульфида MnS Осадок растворяют в HCl отгоняют H_2S и осаждают Mn^{2+} гидрофосфатом аммония Взвешивают $Mn_2P_2O_7$

2 Осаждают Zn^{2+} оксихинолином в 3 %-ной уксусной кислоте В фильтрате осаждают Mn^{2+} также оксихинолином

3 Можно провести разделение электролитическим способом

Отделение Zn^{2+} от Ni^{2+}

Ход анализа Никель Ni^{2+} осаждают 1 %-ным раствором диметилглиоксима

Цинк Zn^{2+} осаждают в фильтрате электролитическим способом

Отделение Zn^{2+} от Al^{3+}

Ход анализа Цинк выделяют электролитическим способом К раствору добавляют 3—5 г гидроксида натрия перемешивают до растворения, и ведут электролиз при 20 °C, 1 0—0 5 А и 3 0—4 4 В

Электролизат нейтрализуют уксусной кислотой и осаждают Al^{3+} аммиаком Взвешивают Al_2O_3

Отделение Zn^{2+} от Mg^{2+} (Ba^{2+} или Ca^{2+})

Ход анализа 1 Цинк осаждают хинальдиновой кислотой В фильтрате осаждают Mg^{2+} гидрофосфатом аммония взвешивают пирофосфат магния $Mg_2P_2O_7$

Таким же путем отделяют Zn^{2+} от Ba^{2+} или Ca^{+2}

2 Цинк Zn^{2+} осаждают *о*-оксихинолином в уксуснокислом растворе Оксихинолят магния в этих условиях растворим

В фильтрате осаждают Mg^{2+} оксихинолином в аммиачной среде

Отделение Zn^{2+} от PO_4^{3-}

Ход анализа Минеральнокислый раствор нейтрализуют карбонатом натрия Na_2CO_3 до начала образования мути Добавляют ~6 мл ледяной уксусной кислоты разбавляют до 200 мл и нагревают, пока раствор станет прозрачным Прибавляют раствор хинальдиновой кислоты и определяют цинк

В фильтрате осаждают PO_4^{3-} магнезиальной смесью и взвешивают пирофосфат магния $Mg_2P_2O_7$

ЦИРКОНИЙ

Отделение Zr^{4+} от Th^{4+}

Ход анализа — см отделение Th^{4+} от Zr^{4+}

Глава 6. МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ

ВИСМУТ

Определение в азотнокислой среде

Ход анализа Осаждение проводят в 1—2 %-ной HNO_3 (объемн) при 80 °С, 0,5—0 1 А и 2 В За 2—3 ч выделяется ~200 мг висмута, при размешивании это же количество выделяется за 20—30 мин Кислотность раствора не должна превышать 2 % во избежание образования пероксида висмута Промывание электродов проводят осторожно, так как осадок не очень плотный Перед выключением напряжения кислоту нейтрализуют аммиаком или переносят электроды под напряжением в стакан с дистиллированной водой и продолжают электролиз еще 10—30 мин

Можно проводить электролиз из слабокислого раствора, он должен содержать 2 5 мл концентрированной HNO_3 и 6—8 г Сегнетовой соли, условия электролиза те же Применяют сетчатый электрод

Определение в азотно-виннокислой среде

Ход анализа Раствор должен содержать 2,5 мл концентрированной HNO_3 и 15 г винной кислоты Электролиз ведут при 20 °С, 0,8—0 5 А и 1,9 В При перемешивании 100 мг висмута выделяется за 7 мин Перед промыванием, которое проводится осторожно (см выше), кислоту нейтрализуют аммиаком

Определение в уксуснокислой среде

Ход анализа Раствор должен содержать 0,1 н NaOH к нему добавляют 30 мл 50 %-ной CH_3COOH и 1—2 г сухой борной кислоты H_3BO_3 Нагревают до 70 °С, ведут электролиз при 0,5—0,1 А и 1,8 В, через 40 мин напряжение должно составлять 2,5 В За 50 мин выделяется 200 мг висмута Промывание и выключение проводят, как описано выше

ГАЛЛИЙ

Определение в аммиачной среде

Ход анализа Растворяют $Ga(OH)_3$ в H_2SO_4 без избытка, добавляют 10 мл концентрированного аммиака и 20—40 г сухого сульфата аммония Электролиз ведут при 60—70 °С, 3,0—2,0 А и 3 0—3,5 В при перемешивании За 50 мин выделяется 100 мг галлия Затягивать электролиз не следует, так как при этом растворяется платиновый электрод.

ЖЕЛЕЗО

Определение в оксалатной среде

Ход анализа К раствору пробы добавляют 6—8 г оксалата аммония и 5 г хлорида аммония. Нагревают до 50 °С и ведут электролиз при 1,5—1,0 А и 2,5—3,6 В Осадок железа не устойчив на воздухе, так как окисляется кислородом воздуха Это следует учитывать при промывании и сушке электрода

ЗОЛОТО

Определение в сернокислой среде

Ход анализа Добавляют к раствору 1—2 мл концентрированной H_2SO_4 и 1—2 г ацетата аммония Осаждение ведут сначала при 20 °С, затем во время электролиза температуру повышают до 60 °С Выделение производят при 0 1 А и 1,0—1,3 В, 100 мг золота осаждается за 30 мин При перемешивании 200 мг осаждается за 20 мин

Определение в цианидной среде

Ход анализа Добавляют к раствору пробы 5 % ный раствор КОН до слабощелочной реакции и 1—2 г цианида калия Ведут осаждение при 2,4—2,5 В, повышая температуру от 20 °С до 60 °С За 2—3 ч выделяется 200 мг золота При перемешивании, 50 °С, 0 5—0,3 А и 2 5—2,6 В за 30 мин выделяется 100 мг золота

ИНДИЙ

Определение в формиатной среде

Ход анализа Свежеосажденный гидроксид индия растворяют в 0,1 н. растворе H_2SO_4 без избытка и добавляют к раствору 5 г формиата аммония Электролиз проводят при 20 °С и 3,0—1,0 А при перемешивании При этом 100 мг индия выделяется за 30 мин

КАДМИЙ

Определение в сернокислой среде

Ход анализа К раствору пробы добавляют 5 г $KHSO_4$ и концентрированной H_2SO_4 до 0,5 н концентрации Электролиз ведут при 20 °С, 0,2—

0,1 А и 2,4—2,8 В, за 3—4 ч выделяется 300 мг кадмия При перемешивании 1,5—0,7 А и 2,7 В 300 мг осаждается за 30 мин Плотность тока поддерживают на высоком уровне, так как иначе кадмий снова переходит в раствор Мешает Cl^- и NO_3^-

Можно проводить осаждение из нейтрального раствора для этого добавляют к раствору 3 г $KHSO_4$ и 3 г CH_3COONa Осаждение ведут при 70 °С, 1,5—0,5 А и 2 4—2 6 В при перемешивании За 30 мин осаждается ~300 мг кадмия, однако осадок склонен к образованию губки

Определение в аммиачной среде

Ход анализа Добавляют к раствору пробы 20 мл концентрированного аммиака и 5 г сульфата аммония Осаждение ведут при 40—50 °С, 1,5—0,7 А и 2 4—2,7 В при перемешивании За 30 мин выделяется ~300 мг кадмия Методика особенно подходит для выделения малых количеств кадмия

Определение в цианидной среде

Ход анализа К раствору пробы добавляют по каплям 0,1 н раствор NaOH до начала образования осадка, затем еще избыток 5 мл Добавляют к смеси цианид калия до растворения осадка и еще 0,5 г KCN Осаждение ведут при 20 °С, 2,0—1,5 А и 2,7—3,0 В при перемешивании За 30 мин выделяется 200 мг кадмия

КОБАЛЬТ

Определение в аммиачной среде

Ход анализа Раствор пробы может содержать 10—100 мг Co^{2+} В стакане на 250 мл нейтрализуют 100 мл раствора аммиаком и добавляют еще 100 мл NH_4OH (1 1), 0 5 г $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ и 5 г NH_4F Нагревают смесь до 60 °С пока раствор не станет золотисто желтым Переводят раствор в платиновую чашку с поверхностью в 15 см² в качестве анода, катод — платиновый вращающийся. Электролиз ведут при 0,1 А до полного исчезновения окраски, далее 30 мин при 0,2 А

Под напряжением электролит в чашке заменяют водой Для этого раствор осторожно отсасывают из чашки и заменяют его водой На замену и промывку расходуют до 2 л воды Электроды промывают сначала водой а затем чистым этанолом Осадок кобальта должен иметь блестящий металлический вид Бронзовая или коричневая окраска указывает на его окисление, что ведет к ошибке определения Сушат электроды в вакуум эксикаторе при комнатной температуре Взвешивают оба электрода, так как возможен переход платины с электрода на электрод

Необходимо точно соблюдать условия электролиза Мешают комплексообразователи NO_3^-, NO_2^-, CN^-, SO_3^{2-}, их удаляют кипячением (в кислом растворе)

МАРГАНЕЦ

Определение в ацетатно-аммонийной среде

Ход анализа К раствору пробы Mn^{2+} добавляют 10 г ацетата аммония, 2—3 г хромовокалиевых квасцов $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и 10 мл этанола Электролиз ведут при 75—80 °С и 1,5 А, осаждение MnO_2 в платиновой чашке аноде длится 1 ч Осадок осторожно промывают водой, затем этанолом и сушат Осадок MnO_2 легко прокаливают до Mn_3O_4 Фактор пересчета на марганец составляет 0 7203

Мешает Cl^-, его удаляют предварительно выпариванием с H_2SO_4 до белых паров

МЕДЬ

Определение в сернокислой среде

Ход анализа Раствор должен содержать 1,5 % H_2SO_4 (объемн) Осаждение ведут на сетчатый платиновый электрод при 20 °С и 2 В при перемешивании За 20 мин выделяется 100 мг меди При 70 °С и 2 В при перемешивании 100 мг меди выделяется за 5—10 мин (без перемешивания требуется 1—3 ч, без подогревания оставляют на ночь)

Мешают NO_3^-, NO_2^-, Cl^-, AsO_3^{3-}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, MoO_4^{2-} и большие количества Fe^{3+} Не мешают Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, оксалат, ацетат

Определение в азотнокислой среде

Ход анализа К раствору пробы добавляют концентрированную HNO_3 до 2—34 % (объемн) и 0 15 г $KClO_3$ Хлорат калия добавляют для устранения образования NO_2. Электролиз ведут при 20 °С, 6 А и 2,0—2 5 В при перемешивании За 15 мин выделяется 400 мг меди Без перемешивания при 0,8—0,2 А и 2,4—2,5 В требуется 4—5 ч, а при 70 °С требуется 2—3 ч

Напряжение отключают после промывки электрода, так как HNO_3 растворяет осадок меди Влияние оксидов азота устраняют добавлением мочевины (карбамида), Fe^{3+} также мешает

Определение в аммиачной среде

Ход анализа К нейтральному раствору добавляют аммиак до 10—15 % (объемн) и 3 г сульфата аммония Осаждение ведут при 20 °С, 0,7—0,1 А и 1,7—2,0 В при перемешивании За 30 мин выделяется 300 мг меди

Определение в цианидной среде

Ход анализа К раствору пробы добавляют 2 5 г цианида калия и 1 г КОН ведут электролиз при 60—70 °С, 1 А и 2,8—3,0 В За 1 ч выделяется 300 мг меди

Определение меди в формовочных и литейных медных сплавах

Сплавы меди с цинком, алюминием и никель цинком, содержащие до 60 % меди

Ход анализа Берут 2 5 г пробы в стакан вместимостью 400 мл, добавляют 15 мл раствора борной кислоты (40 г H_3BO_3 в 1 л воды), 2 мл фтористоводородной кислоты и 30 мл HNO_3 (1 1) Накрывают стакан часовым стеклом и по окончании реакции нагревают до полного растворения пробы

Часовое стекло и стенки стакана обмывают 50 мл воды, накрывают стакан часовым стеклом и кипятят раствор ~5 мин для полного удаления оксидов азота После охлаждения раствор нейтрализуют концентрированным аммиаком до выделения осадка Осадок растворяют добавлением по каплям HNO_3 (1 1) и прибавляют еще 20 мл HNO_3 (1 1), разбавляют раствор до 300 мл водой

Высушенные и взвешенные электроды присоединяют к прибору для электролиза, погружают в раствор и накрывают двумя половинками часового стекла Электролиз проводят без перемешивания при плотности тока 0,6 А/дм^2 (при 2—2,5 А и 2 2—2,5 В). Когда раствор станет бесцветным, плотность тока уменьшают до 0,3 А/дм^2, половинки стекла, стержни электродов и стенки стакана промывают водой Далее продолжают электролиз до полного выделения меди Для проверки полноты осаждения меди катод опускают в раствор глубже на 0,5 см и наблюдают, появляется ли на чистой платине окраска меди Если окрашивание катода не наблюдается, то стакан, не выключая прибора, заменяют таким же стаканом с 350 мл воды Электролиз продолжают еще 15 мин После этого катод вынимают из электролита, промывают над стаканом и отключают напряжение Катод снимают, промывают погружением в этанол или метанол, сушат при 110±3 °С в течение 3—5 мин и после охлаждения взвешивают

Анализ длится ~8 ч

Одновременное определение меди и свинца в бронзе

Состав бонзы 78—93 % Cu, 0—20 % Sn, 0—7 % Zn и 0—22 % Pb При электролизе медь выделяется на катоде, а свинец на аноде в виде диоксида свинца PbO_2

Ход анализа Растворяют 1 000 г тонкой стружки бронзы в 10 мл HNO_3 (1 1) в стакане вместимостью 200 мл, накрыв стакан часовым стеклом По окончании бурной реакции добавляют 4—5 мл концентрированной HNO_3 и нагревают до полного растворения сплава Раствор кипятят до удаления оксидов азота Стекло снимают и обмывают над стаканом Добавляют 15 мл 10 %-ного раствора нитрата аммония нагревают до начала кипения для коагулирования метаоловянной кислоты и извлечения из нее адсорбированной меди Дают отстояться осадку в течение 30 мин при 80—90 °С и раствор декантируют через фильтр синяя лента с фильтробумажной массой собирая фильтрат в стакан Осадок в стакане промывают декантацией горячим раствором HNO_3 (1 100) содержащим 1 % нитрата аммония Осадок переводят на фильтр и продолжают промывание до полного удаления ионов Cu^{2+} в вытекающей жидкости (проба с 5 %-ным раствором $K_4[Fe(CN)_6]$) Фильтрат с промывными водами упаривают до 100—120 мл добавляют 0 2—0 5 г мочевины (карбамида) и проводят электролиз

Взвешенные электроды присоединяют к источнику тока катод (сетку) к отрицательному полюсу, анод (спираль) к положительному Электроды располагают так, чтобы они не касались друг друга и чтобы спираль находилась в центре сетки Если анод будет не в центре сетки катода, то осадок может получиться рыхлым Электроды погружают в стакан с анализируемым раствором Напряжение 2 В сила тока 1,5 А Раствор выдерживают на плитке при 50—60 °С (не выше!) в течение всего анализа В стакан опускают стеклянную мешалку и включают ее Стакан закрывают двумя половинками часового стекла Через 30 мин половинки стекла обмывают над стаканом подогретой до 60 °С водой, стенки стакана также обмывают и продолжают электролиз еще 10—15 мин Если погруженная часть анода не покроется коричневым налетом PbO_2 то выделение свинца считают законченным если покроется — электролиз продолжают

Для выделения меди к раствору прибавляют при перемешивании 25 мл 10 %-ного раствора аммиака для нейтрализации HNO_3 Добавляют 4 мл H_2SO_4 (1 1) и проводят выделение меди до обесцвечивания раствора Проверяют полноту выделения меди как и свинца наблюдая, покроется ли свежепогруженная часть катода налетом меди Если погруженная поверхность сетки покрывается медью, то электролиз продолжают еще 30 мин, и снова делают такую же пробу, добавляя горячую воду, чтобы погрузить в раствор новую поверхность катода Если поверхность катода остается чистой, то электролиз считают законченным Не прерывая тока стакан с раствором опускают и промывают над ним электроды

Выключают напряжение, вынимают электроды и сушат в сушильном шкафу катод при 100—105 °С в течение 5—6 мин, анод сушат при 200—220 °С в течение 1 ч Электроды размещают в шкафу на часовом стекле или листе фильтровальной бумаги После охлаждения электроды взвешивают Фактор пересчета PbO_2 на свинец — 0 8662

НИКЕЛЬ

Определение в аммиачной среде

Ход анализа К раствору пробы добавляют 25 мл концентрированного аммиака и 3—5 г сульфата аммония Электролиз ведут при 20 °С 1 А и 3—4 В выделяется 300 мг никеля за 2 ч При 70 °С, 4 А и 3—4 В при размешивании выделяется 500 мг никеля за 30 мин Электролиз не следует слишком затягивать так как платиновый электрод при этом растворяется Мешают NO_3^- и NO_2^-.

Определение в оксалатной среде

Ход анализа К раствору пробы добавляют 10—20 кратное количество оксалата аммония Ведут осаждение при 20 °С, 1 А и 4 В За 3 ч выделяется 300 мг никеля

ОЛОВО

Определение в оксалатной среде

Ход анализа Раствор пробы нейтрализуют 10 %-ным раствором КОН до начала образования осадка и добавляют по 7 г оксалата аммония

на каждые 100 мг олова Ведут осаждение при 20 °С, 0 6—0 2 А и 2 7—3 8 В, за 8—10 ч выделяется 300 мг олова При 60 °С, 1,5—1 0 А и 2,7—3 8 В выделяется 300 мг олова за 4—5 ч

В ходе реакции оксалат аммония окисляется и должен добавлять ся на каждый 1 А/ч по 2—3 г

Определение в сернистокислой среде

Ход анализа Раствор пробы нейтрализуют концентрированным аммиа ком до начала образования мути Осадок устраняют добавлением 15 мл раствора сульфида аммония и 20 мл 40 % ного раствора сульфита нат рия Электролиз ведут при 30—40 °С, 1 5 А и 1,4 В при размешивании За 20—30 мин выделяется 100 мг олова

ПЛАТИНА

Определение в сернокислой среде

Ход анализа Доводят кислотность раствора до 2 % H_2SO_4 объемных Проводят электролиз при 60 °С, 0,08—0,01 А и 1,2 В, при этом 300 мг платины выделяется за 3—4 ч При перемешивании и при 60 °С 0 3—0 03 А и 1,2 В выделяется 100 мг за 30 мин Применяют платиновый электрод, покрытый медью

Определение в солянокислой среде

Ход анализа К раствору платинохлористоводородной кислоты добав ляют 2 мл концентрированной HCl и 2 г ацетата аммония Электролиз проводят при 60 °С, 0,10—0,03 А и 1,1—1,5 В За 2 ч выделяется 100 мг платины

РТУТЬ

Определение в цианидно-щелочной среде

Ход анализа Осаждение проводят в цианидно щелочном растворе на платиновый электрод Добавляют к раствору пробы 10 % ный раствор KOH до начала образования осадка и затем растворяют его в избытке цианида калия На 100 мл раствора с 0,1 г ртути (не более) добавляют еще 5 мл раствора KOH и ведут электролиз при 0 5 А и 1 5 В в те чение 2—3 ч Осадок очень осторожно (окунанием) промывают водой, этанолом и эфиром Сушат в эксикаторе, в котором находится чашка со ртутью

СВИНЕЦ

Осаждение в виде PbO_2 в азотнокислой среде

Ход анализа Концентрация HNO_3 при 0,1 г свинца в 100 мл раствора должна составлять 5—15 %, при больших количествах свинца 15—25 % Анодное осаждение ведут в платиновой чашке при 60—90 °С, 10—1 А

Благоприятно влияет добавление 0 1 г нитрата меди в качестве де

поляризатора. Через 2 ч раствор разбавляют до 150 мл, добавляют HNO_3 для восстановления кислотности. Выпавший гидроксид с трудом обезвоживается. Анод осторожно промывают водой, затем этанолом и осторожно нагревают 15 мин при 600—650 °С в муфельной печи до перехода осадка в желтоватый оксид PbO, поместив чашку-электрод в закрытый кварцевый стакан. Фактор пересчета PbO на свинец — 0,9283.

Мешают Ag^+, Bi^{3+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, AsO_3^{3-}, PO_4^{3-} и Cl^-.

СЕРЕБРО

Определение в сернокислой среде

Ход анализа. К азотнокислому раствору добавляют 3—5 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до выделения белых паров. По охлаждении разбавляют водой до концентрации H_2SO_4 4 % (объемн.). Нагревают до растворения Ag_2SO_4. Ведут электролиз при 80 °С, 0,1 А и 1,2 В. За 1 ч выделяется 100 мг серебра; при перемешивании требуется 8—10 мин. Методика особенно пригодна для отделения серебра от Pb^{2+}, Cu^{2+}, AsO_3^{3-} и Sb^{3+}.

Определение в азотнокислой среде

Ход анализа. К нейтральному раствору пробы добавляют 1—2 мл концентрированной HNO_3 и 5 мл этанола для предотвращения образования Ag_2O_2. Осаждение ведут при 50—60 °С, 0,5 А и 1,35 В. На выделение 100 мг серебра требуется 1—2 ч.

Вместо этанола можно добавить 2—3 г нитрата аммония. Электролиз ведут при 0,4—0,15 А и 1,37 В. При размешивании выделяется за 10—15 мин 300 мг серебра.

Определение в аммиачной среде

Ход анализа. Добавляют к раствору пробы 10 мл концентрированного аммиака и 3 г нитрата аммония. Электролиз ведут при 70 °С, 0,5—0,1 А и 1,25 В. За 1 ч выделяется 100 мг серебра. При перемешивании, 70 °С, 0,8—0,1 А и 1,0—1,2 В выделяется 200 мг серебра за 8 мин.

Определение в цианидно-калиевой среде

Ход анализа. К раствору пробы добавляют шестикратный избыток цианида калия, по сравнению с тем количеством, которое требуется для осаждения AgCN. Осадок должен раствориться с образованием прозрачного раствора. Ведут электролиз при 20 °С, 0,3—0,1 А и 3—4 В. На выделение 100 мг серебра требуется 3—4 ч.

Для убыстрения электролиза смесь нагревают до 70 °С и перемешивают. Для предотвращения выделения HCN к раствору добавляют 3 мл 2 н. раствора KOH, осаждение ведут при 1,0—0,5 А и 2,5—3,2 В. За 15 мин выделяется 200 мг серебра.

СУРЬМА

Определение в солянокислой среде

Ход анализа Раствор пробы должен содержать 3,5 % HCl (объемн.) Добавляют 0,5—1,0 г гидразин сульфата $(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ и ведут осаждение при 60 °C, 0,3 А и 0,5—0,9 В. Осаждается 100 мг сурьмы за 1—2 ч

Можно вести электролиз при 60 °C, 0,35—0,20 А, 1,0—1,2 В и перемешивании, 100 мг сурьмы выделяется за 30 мин

ЦИНК

Определение в сернокислой среде

Ход анализа Устанавливают кислотность раствора пробы равной 0,1 н H_2SO_4. Осаждение ведут при 15 °C, 2,0—0,2 А и 4,0—5,5 В при перемешивании. За 40 мин выделяется 200 мг цинка

Мешают Cl^-, NO_3^- и NO_2^-

Определение в уксуснокислой среде

Ход анализа К раствору пробы добавляют 5 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ и 0,5—1,0 мл ледяной уксусной кислоты. Ведут электролиз при 10—15 °C, 0,5—0,1 А и 3,3—3,5 В. За 2—3 ч выделяется 200 мг цинка

Можно вести электролиз при 20 °C, 3,0—2,0 А и 4,0 В при перемешивании. Осаждается 300 мг цинка за 30 мин

Определение в аммиачной среде

Ход анализа К раствору пробы добавляют 5 г сульфата аммония и 25 мл концентрированного аммиака. Электролиз ведут при 80 °C 1,0—0,3 А и 4,0 В или при 50 °C, 2,5 А и 4,0 В при перемешивании

Определение в щелочной среде

Ход анализа К раствору пробы добавляют 7 мл 2 н. раствора NaOH на каждые 100 мг цинка и ведут электролиз при 20 °C 1,0—0,5 А и 3,0—4,4 В. За 3 ч выделяется 500 мг цинка

Можно вести осаждение при 20 °C и 4,0—3,0 А при перемешивании. За 3 ч выделяется 500 мг цинка

Мешают Cl^-, NO_3^- и соли аммония. Обращать внимание на предотвращение окисления осадка при просушивании

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Берка А, Вултерин Я, Зыка Я Новые ред окс методы в аналитической химии /Пер с чешск М Химия, 1968 318 с

Бусев А И Типцова В Г, Иванов В М Руководство по аналитической химии редких элементов 2 е изд М Химия, 1978 432 с

Буданова Л М, Володарская Р С, Канаев И А Анализ алюминиевых и магниевых сплавов М Металлургия, 1966 360 с

Технический анализ /Под ред Годовской К И, 3 е изд М Высшая школа, 1979 464 с

Иванова З И, Савостин А П, Технический анализ М Металлургия, 1981 280 с

Анализ металлов Пер с нем /Под ред К Вандельбурга М Металлургия, 1984 152 с

Котик Ф И, Ибрагимов С Г Контроль металлов и сплавов в машиностроении Справочник М Машиностроение, 1983 248 с

Котик Ф И Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов Справочник М, Машиностоение, 1978 192 с

Основы номенклатуры неорганических веществ /Под ред Степина Б. Д М Химия, 1983 112 с

Карякин Ю В, Ангелов И И Чистые химические вещества 4 е изд М Химия, 1974. 408 с

Лазарев А И Органические реактивы в анализе металлов Справочник М Металлургия, 1980 232 с

Лурье Ю Ю Справочник по аналитической химии 5 е изд М Химия, 1979. 480 с

Лурье Ю Ю, Рыбникова А И Химический анализ производственных сточных вод 3 е изд М Химия, 1966 278 с

Коростелев П П Реактивы и растворы в металлургическом анализе Справочник М Металлургия, 1977 400 с

Кольтгоф И М, Бельчер Р, Стенгер В А, Матсуяма Дж Объемный анализ Т III, Пер с англ М Госхимиздат, 1961 840 с

Грошев А П Технический анализ 2 е изд М Госхимиздат, 1958 432 с.

Коренман И М Новые титриметрические методы М Химия, 1983, 176 с.

Милютина Т М, Конькова О В Технический анализ в металлургии цветных и редких металлов М Металлургия, 1977 208 с

Степин В В, Курбатова В И, Федорова Н Д Анализ черных металлов и сплавов 3 е изд М Металлургия, 1980 272 с

Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ /Под ред Торочешникова Н С 2 е изд М Высшая школа, 1976 344 с

Потапов В М, Татаринчук С Н Органическая химия 2 е изд М Химия, 1976 504 с

Справочник химика 2 е изд Т IV М, Химия, 1965 920 с

Шемякин Ф М, Карпов А Н, Бруснецов А Н Аналитическая химия 3 е изд М Высшая школа, 1973 560 с

Фриц Дж, Шенк Г Количественный анализ Пер с англ М Мир, 1978 562 с

Руководство по аналитической химии Пер с нем М Мир, 1975 464 с.

Справочник химика аналитика М Металлургия, 1976 184 с

Коростелев П П Химический анализ черных металлов М Металлургия, 1979 272 с

Коростелев П П Лабораторная техника химического анализа М Химия, 1981 312 с
Лурье Ю Ю Аналитическая химия промышленных сточных вод М Химия 1984 448 с
Определение титана, ванадия, хрома и элементов группы железа в минеральном сырье М Недра, 1983 184 с
Годовская К И Толстая Л Т Лабораторный практикум по технической анализу и контролю качества электрохимических покрытий М Машиностроение 1984 182 с
Правдин П В Лабораторные приборы и оборудование из стекла М Химия, 1978 304 с
Писаренко В В Основы технического анализа М Высшая школа, 1972 280 с
Пономарев А И Методы химического анализа железных титаномагнетитовых и хромовых руд М Наука, 1966 320 с
Мусакин А П, Рачинский Ф Ю, Суглобова К Д Оборудование химических лабораторий Справочник Л Химия, 1978 480 с
Бок Р Методы разложения в аналитической химии Пер с англ М Химия, 1984 430 с
Minczewski J, Marczenko Z Chemia analityczna Warszawa, Panstwowe wydawnictwo naukowe, 1965, 820 S
Galecki J Preparatyka nieorganiczna Warszawa, Wydawnictwo naukowo—techniczne, 1964 968 S
Müllr G—O, Lehrbuch der angewendten Chemie Bd III Quantitative—anorgarisches Praktikum Leipzig, S Hirzel Verlag, 1975 604 S
Rauscher K, Voigt J, Wilke I., Wilke K — Th Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis Leipzig, 3 e Auflage VEB Deutschen Verlag für Grundstoffindustrie, 1965 312 S

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ